

# 空调系统胶管所用的弹性体

Harnsworth N

**摘要:** 空调系统中橡胶密封件和胶管的性能尚未臻善尽美。作为空调系统橡胶部件原材料供应商的拜耳公司,通过不断完善橡胶胶料对新型非氯氟制冷剂抗耐性的作用而在这一改善工作过程中起到了积极的作用。本文的主题是空调胶管所使用的橡胶胶料。综述了自新型制冷系统问世以来,拜耳公司各不同实验室所进行的相关工作,同时考虑了为满足现今汽车工业严格要求而设计的各种各样的弹性体。本工作的目的是改进符合大众汽车公司设计规范的、使用温度范围在 90~110℃的卤化丁基橡胶(HIIR)内层胶的性能;对于使用温度较高(130~140℃)的内层胶,可考虑使用氢化丁腈橡胶(HNBR)。对于使用温度较低(-40~120℃)的外胶层可采用 CR 和 EPDM;使用温度较高的外胶层(-40~140℃)可采用乙烯-乙酸乙烯酯橡胶(EVA)。选择大众汽车公司的设计规范作为评价制品性能最严格的标准。本文中所列的试验结果为优化后配方的结果,而且只涉及扩展研究的一部分。本研究的其它结果载于内部技术报告中。为了优化配方,考察了聚合物、填料和硫化体系对每一项有要求的性能,特别是压缩永久变形的影响。

中图分类号: T Q336.3

文献标识码: B

文章编号: 1000-890X(2001)07-0428-11

在过去 10 年中,与橡胶工业有关的人士目睹了发生在这一行业中最显著的变化,这些变化大多数是由汽车工业的发展和汽车用户对乘坐舒适性的更高要求驱动的。

经过几年的经济衰退后,也就是自 1995 年以来,德国和欧洲的汽车工业突飞猛进,直到目前发展仍在继续。

对于我们这些工作在 20 世纪 90 年代的人来说,这是一个最富挑战性的时期。整个德国工业正在经历着重大的结构重组和规模缩减,公司也正在成为真正的全球化公司,很多较大的本地公司的私有化造就了竞争性更强的环境。这也为消费者提供了无限的机会。在整个欧洲,由消费者支出表现的消费者的信心得到加强,消费者品味发生了显著的变化。移动电话已成为现代德国乃至欧洲商人不可或缺的工具。同样地,对设计令人愉快的、具有顺畅流线形状的、从很小到很大都非常豪华,而且乘坐舒适性明显改善了的轿车都有着很大的需求。在欧洲,作为乘坐舒适性的一个方面,对空调汽车的需求超过了 20 世纪 90 年代早期的所有预测。截止到 1997 年,50%的汽车中已经配备了空调系统。

欧洲橡胶工业中,开发空调系统橡胶部件

(如密封件和胶管)一直是最富挑战性的领域之一。在 20 世纪 90 年代初,欧洲只有很少的几家橡胶公司有能够提供空调系统胶管,而到了 1997 年,有 30 多家公司通过不同的发展计划积极涉足于这一领域。由于竞争日趋激烈和为了保持自己在此不断增长的市场的占有率,一些公司的产品竞相降价,结果使另一些认为这样做无利可图的公司退出了这一领域。

20 世纪 90 年代,禁止在汽车制冷系统中使用氟里昂(CFC)的蒙特利尔议定书使汽车工业面临着历史性的改变。氟里昂中的活性含氯化物会破坏高空中的臭氧层,导致全球气温升高。为了解决这一环境问题,汽车工业选择了一种新型制冷剂——R-134a。新的制冷剂要求有与之相溶的润滑剂,为此选择了聚亚烷基二醇(PAG)。这一新的制冷系统所要求的操作温度范围也有所改变,由原来使用氟里昂和矿物油润滑剂体系的 120~127℃提高到 132~138℃。制冷剂、润滑剂和使用温度的改变导致全世界开始对与之相应的橡胶部件配方进行新的研究。材料在新制冷系统中的耐液体性能、透过性能、高温下的老化性能和爆炸减压研究结果显示,与 CFC 系统相比,新的制冷系统需要不同的弹性体和新的配合原则。

## 1 汽车的空调系统

### (1) 空调系统的结构

汽车空调系统中,弹性体用于轴和配合部位密封的部件以及输送气态和液态制冷剂的胶管中。

空调系统中最主要的部件是压缩机、冷凝器、集液器、蒸发器和膨胀阀。金属管和橡胶管将所有这些部件连接在一起。

气态的制冷剂经压缩机压缩液化进入冷凝器,再从冷凝器流向膨胀阀,在那里蒸发并按热力学原理耗热,制冷剂从周围环境吸热并在蒸发器中蒸发,然后重新返回到压缩机中。

### (2) 对橡胶密封件和胶管的性能要求

设计空调系统密封件和胶管时要注意的关键性能有:

- 对 R-134a 的低透过性和好的抗耐性;
- 对润滑剂 PAG 的抗耐性;
- 在 30 ~ 150 °C 操作温度下的抗耐性;
- 低的压缩永久变形;
- 好的耐动态应力、耐振动性能和耐高至 3 MPa 的压力;
- 低噪声。

压力状态下使用的制冷剂胶管应具备较高的定伸应力以提供良好的耐膨胀性能,还要具备低压缩永久变形以提供在紧固条件下对各装配部位良好的密封性能。

## 2 聚合物的选择

在以前的研究中,我们曾经考察了制冷剂 R-134a 对空调密封件和空调胶管用胶料的影响,还比较了制冷剂 R-134a 和 R-12 对制造密封件和胶管用的某些橡胶的相对透过率,其中包括 NBR, HNBR, HIR (CIIR 和 BIIR) 以及 CR。

耐 R-134a 的透过性被认为是空调系统所有部件用橡胶材料最重要的性能之一,此研究还提供了上述胶料在含饱和制冷剂的润滑剂中老化性能的资料。透过性试验是在经改造的镍铬铜瓶中进行的,并制定了适宜的试验程序。R-134a 和 R-12 对橡胶的相对透过率如图 1 和 2 所示。

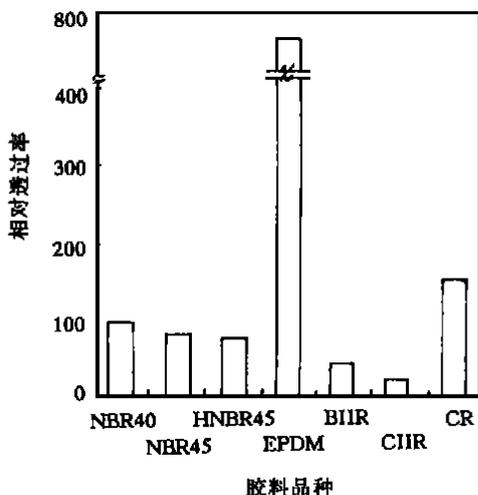


图 1 R-134a 对不同橡胶的相对透过率 (80 °C)

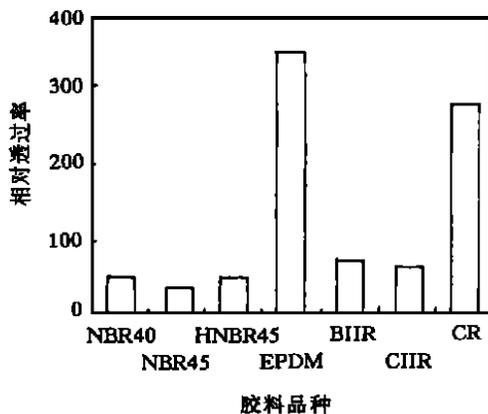


图 2 R-12 对不同橡胶的相对透过率 (0.34 MPa 80 °C)

由图 1 和 2 可见,HIIR 对 R-134a 有较好的耐透过性,其次是 HNBR 和高丙烯腈质量分数(0.45)的 NBR。

NBR 和 HNBR 对 R-12 的耐透过性好于 HIIR。HIIR 对润滑剂 PAG 的抗耐性虽然并不像 NBR 和 HNBR 那样好(见图 3),但它仍可以在许多用途中使用。

就在制冷剂 R-134a 问世不久,比他们的欧洲对手有着更丰富经验的美国空调胶管生产商推出了基于胶合聚酰胺弹性体层合胶管的多种专利解决办法。这种弹性体部件常使用 HIIR 制作,因为 HIIR 对 R-134a 有着很低的透过率,所以这类胶管具有卓越的耐透过性能。这种方法在美国很普遍,但在欧洲则不然,因为这种胶管生产方法难度大、成本高,而且制成的胶

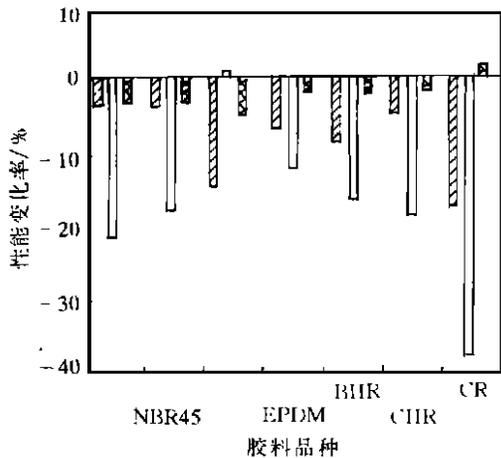


图3 不同橡胶对 R-134a/PAG 体系的抗耐性能 (125 °C × 70 h)

斜线—拉伸强度变化率; 空白—扯断伸长率变化率;  
交叉线—体积变化率

管过于坚硬, 尤其是在低温下易产生噪声。欧洲的胶管生产商一般采用全弹性体结构, 内层胶使用 HIIR 或 HNBR, 在极少数情况下, 会加入一层很薄的聚酰胺层以形成一道防透过屏障, 外胶层可以使用多种弹性体, 如 EPDM, CR, HIIR (CIIR 和 BIIR) 或者 EVM。一些日本胶管生产商也采用相似的方法, 但建议内层胶用 IIR, 外层胶用 HIIR。

本文要讨论的胶料是基于 CIIR, BIIR 或 HNBR 的内层胶胶料以及基于 CR, CR/EPDM 或 EVM 的外层胶胶料。

### 3 胶管的内层胶胶料

#### 3.1 HIIR

因为 HIIR 具有对新型制冷剂 R-134a 卓越的防透过性能, 对低频振动的高阻尼特性以及卓越的低温性能和高温防老化性能, 所以全世界许多胶管生产商都考虑用它作为内层胶胶料的基本聚合物。正如前面所述, 与其它体系相比, 用 HIIR 作内层胶更经济。

HIIR 是异丁烯和少量异戊二烯的卤化共聚物。结合在 HIIR 中的异戊二烯可提供双键, 以允许此橡胶用硫黄和其它交联剂交联, 而卤素 (无论是氯还是溴) 的存在, 都可以提供较高的交联活性和交联适应性。HIIR 可以很容易与不饱和弹性体 (如 NR, SBR, NBR, CR 和

EPDM 等) 共硫化。

各种 HIIR 的硫化胶除了其中的卤素不同外, 许多性能实际上是完全一致的。但因为 C—Br 键的键能较低, 即 BIIR 中的硫化点的反应活性较高, 造成 BIIR 交联更快, 硫化适应性更好, 而且可更好地与通用橡胶共硫化。

HIIR 只需要很少量, 甚至不需要氧化锌就可以硫化, 对其它硫化剂用量的需要也很少。除了其中的卤素不同, 各种 HIIR 硫化胶的性能非常相近, 但就压缩永久变形而言, 通常 CIIR 要比 BIIR 低一些。

HIIR 硫化胶除了具有最低的对水和其它一些化学物质的吸收率, 还具有最低的对气体和蒸汽的透过率。空气透过率与温度有关。几种橡胶的空气透过率如图 4 所示。硫化胶中包含 50 份 SRF 炭黑, 没有增塑剂。

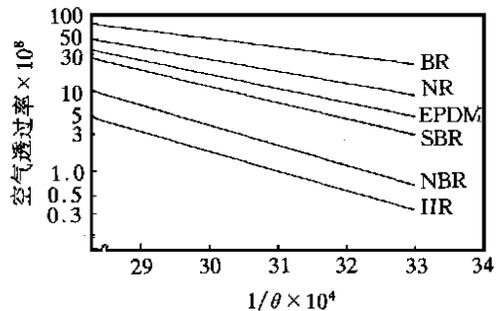


图4 不同橡胶的空气透过率

HIIR 硫化胶的空气透过率与 NBR 硫化胶相当, 当 NBR 中丙烯腈质量分数较高时 (0.40 ~ 0.50), 两者的空气透过率几乎完全一样。

#### 3.1.1 HIIR 胶料配方中的其它组分

##### (1) 填充剂

选择炭黑作为补强剂。还试验了以炭黑和矿物填料 (如煅烧陶土、沉淀硫酸钡和硅烷改性滑石粉) 并用。后者 (硅烷改性滑石粉) 因其片状结构有助于使 HIIR 硫化胶具有更低的透过率而被采用。而且硅烷改性滑石粉可通过其硅烷基团和 HIIR 发生共硫化, 从而使其硫化胶具有比添加其它矿物填料更高的定伸应力。还对填充剂的用量对胶料加工和物理性能的影响进行了测试。

##### (2) 增塑剂

在本研究中没有使用增塑剂, 主要是为了

削除其被制冷剂抽出的危险并使硫化胶的透过率最小化。如果需要,还是可以使用少量加工助剂的,较好的有石蜡油、低相对分子质量的聚乙烯或低相对分子质量的聚丁二烯以及硬脂酸。在选择增塑剂时必须要考虑的因素有:与基本聚合物的相容性、增塑效果和被制冷剂的抽出性。

### (3)防老剂

HIIR 对天候、臭氧、热和水都有着卓越的抗耐性。防老剂和稳定剂在生产过程中加入弹性体中。一般地,大多数防老剂对 HIIR 硫化胶起不到附加的防护作用,即使有也仅限于 150 °C 以下的温度范围。

实在需要的话,可供选择的有效防老剂有:酚类防老剂、辛基化二苯胺、磷酸烷基芳基酯和环缩醛。

### 3.1.2 HIIR 胶料的硫化体系

硫化体系要根据所使用的 HIIR 品种进行选择。正如以前报道中提到过的,CIIR 和 BIIR 具有异常的硫化反应活性。BIIR 比 CIIR 有着更好的硫化适应性和更高的反应活性。我们考察了不同的硫化体系对各种 HIIR 物理性能的影响,还研究了硫化体系对压缩永久变形的影响。试验的胶料配方及其性能列于表 1 和 2。

表 1 空调系统胶管 CIIR 内层胶料配方与性能

项 目	配 方 编 号						
	761	762	763	764	765	766	767
配方组分量/份							
CIIR	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
炭黑 N772	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
活性氧化锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
辛基苯酚甲醛树脂	5.0	0	5.0	0	0	0	0
硫化剂 Vultac 5	1.0	1.0	0	0	0	0	0
促进剂 ZnDEC	0	0	0	0	1.5	0	0
硫化剂 Vultac 710	0	0	1.0	1.0	0	0	0
促进剂 TMTD	0	0.25	0	0.25	0	1.5	0
促进剂 DM	0	1.5	0	1.5	0	0	0
氧化镁	0	0.5	0	0.5	0.5	0	0.5
硫化剂 DTDM	0	0	0	0	0	2.0	0
促进剂 DBU	0	0	0	0	0	0	4.5
总计	182.0	179.25	182.0	179.25	178.0	179.0	181.0
胶料性能							
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.180	1.189	1.181	1.188	1.188	1.186	1.184
混炼胶温度/°C	91	89	93	92	92	92	92
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	85	92	85	91	91	79	92
最小门尼粘度(MS, 125 °C)	39	42	40	42	46	38	47
t <sub>5</sub> (125 °C)/min	18	29	24	24	38	>45	>45
硫化仪数据(孟山都 MDR 2000E 型硫化仪, 160 °C)							
M <sub>L</sub> /(dN·m)	2.7	3.2	2.7	3.2	3.3	3.0	3.7
M <sub>H</sub> /(dN·m)	18.0	12.7	17.0	13.0	13.2	14.2	9.0
M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub> /(dN·m)	15.2	9.5	14.3	9.8	9.9	11.2	5.3
t <sub>s2</sub> /min	2.6	3.3	2.8	2.9	1.9	3.6	9.2
t <sub>10</sub> /min	2.1	1.8	2.2	1.8	1.2	2.4	2.5
t <sub>50</sub> /min	8.1	6.1	7.7	5.3	4.6	7.1	12.6
t <sub>80</sub> /min	15.1	10.6	13.9	8.9	9.6	13.9	21.9
t <sub>90</sub> /min	19.5	13.8	17.9	11.6	13.5	18.9	25.6
t <sub>95</sub> /min	23.2	16.8	21.5	14.1	17.6	22.9	27.7

续表 1

项 目	配 方 编 号						
	761	762	763	764	765	766	767
<b>硫化胶性能</b>							
硫化时间(160 °C)/ min	20	15	19	14	15	21	28
拉伸强度/ MPa	11.0	10.3	11.0	10.3	12.4	12.6	7.1
扯断伸长率/ %	285	535	300	505	345	420	605
100%定伸应力/ MPa	3.3	1.6	3.2	1.8	1.9	1.8	1.4
200%定伸应力/ MPa	8.1	4.2	7.9	4.7	6.2	5.1	2.5
300%定伸应力/ MPa	—	7.1	—	7.6	11.0	9.3	3.9
邵尔 A 型硬度/ 度	67	58	65	59	57	57	59
撕裂强度(DIN 53507)/(kN·m <sup>-1</sup> )	4.9	12.7	4.1	10.9	8.6	9.3	13.5
<b>压缩永久变形(160 °C)/ %</b>							
硫化时间/ min	25	20	24	19	20	26	33
按 P-VW 3307							
125 °C× 168 h	78	92	77	91	71	85	95
100 °C× 240 h	68	81	65	78	54	82	91
按 DBL-5555(哑铃形试样 2)							
125 °C× 168 h	57	75	57	77	45	70	92
100 °C× 240 h	45	56	45	61	29	69	85
<b>后硫化(150 °C× 2 h)后物理性能</b>							
拉伸强度/ MPa	13.8	13.5	13.6	13.1	15.6	15.4	10.4
扯断伸长率/ %	220	435	235	410	325	345	515
100%定伸应力/ MPa	5.3	2.4	5.0	2.8	2.4	2.7	2.7
200%定伸应力/ MPa	12.5	6.5	12.0	7.0	8.2	7.9	4.9
300%定伸应力/ MPa	—	10.6	—	11.1	14.4	13.8	7.0
邵尔 A 型硬度/ 度	71	62	69	63	60	61	67
撕裂强度(DIN 53507) <sup>1)</sup> /(kN·m <sup>-1</sup> )	3.3	10.3	3.4	9.0	5.2	6.3	11.7
撕裂强度(DIN 53507) <sup>2)</sup> /(kN·m <sup>-1</sup> )	4.9	9.7	4.4	9.0	5.2	5.8	12.5
<b>压缩永久变形/ %</b>							
按 P-VW 3307							
125 °C× 168 h	70	91	68	90	67	82	89
100 °C× 240 h	56	79	53	76	44	74	85
按 DBL-5555(试样 2)							
125 °C× 168 h	47	71	49	75	40	63	83
100 °C× 240 h	31	53	35	59	26	60	76
<b>后硫化(175 °C× 2 h)后物理性能</b>							
拉伸强度/ MPa	14.2	13.1	14.4	13.3	14.9	13.3	10.3
扯断伸长率/ %	215	415	230	410	340	430	350
100%定伸应力/ MPa	6.1	2.3	5.3	2.4	2.5	1.8	3.2
200%定伸应力/ MPa	13.6	6.0	12.9	6.3	7.5	4.7	7.1
300%定伸应力/ MPa	—	10.0	—	10.4	13.4	9.3	9.5
邵尔 A 型硬度/ 度	72	62	70	62	60	56	67
撕裂强度(DIN 53507) <sup>1)</sup> /(kN·m <sup>-1</sup> )	2.9	8.5	0.3	9.6	5.6	10.1	8.2
撕裂强度(DIN 53507) <sup>2)</sup> /(kN·m <sup>-1</sup> )	4.5	9.4	3.9	7.9	5.5	8.2	7.6
<b>压缩永久变形/ %</b>							
按 P-VW 3307							
125 °C× 168 h	63	89	63	88	63	79	79
100 °C× 240 h	48	77	49	71	40	71	62
按 DBL-5555(哑铃形试样 2)							
125 °C× 168 h	38	62	37	64	32	43	63
100 °C× 240 h	24	47	27	49	21	32	46
<b>热空气老化(140 °C× 94 h)后性能变化</b>							

续表 1

项 目	配 方 编 号						
	761	762	763	764	765	766	767
拉伸强度/MPa	13.1	13.1	12.5	13.2	13.6	12.5	9.4
拉伸强度变化率/%	+19	+27	+14	+28	+10	-1	+32
扯断伸长率/%	185	335	180	345	280	350	240
扯断伸长率变化率/%	-35	-37	-40	-32	-19	-17	-60
100%定伸应力/MPa	7.0	3.4	6.7	3.4	3.3	2.6	4.7
100%定伸应力变化率/%	+112	+113	+109	+89	+74	+44	+236
200%定伸应力/MPa	—	8.6	—	8.7	9.1	6.9	8.4
200%定伸应力变化率/%	—	+105	—	+85	+47	+35	+236
300%定伸应力/MPa	—	12.7	—	12.6	—	11.2	—
300%定伸应力变化率/%	—	+79	—	+66	—	+20	—
邵尔 A 型硬度/度	74	63	72	66	61	62	72
邵尔 A 型硬度变化/度	+7	+5	+7	+7	+4	+5	+13

注: 疑 1)和 2)中某一个为按 DIN 53515 测定。

表 2 空调系统胶管 BIIR 内层胶胶料配方与性能

项 目	配 方 编 号							
	A791	A792	A793	A794	A795	A796	A797	A798
配方组分用量/份								
BIIR	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
炭黑	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
活性氧化锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
辛基苯酚甲醛树脂	5.0	0	0	0	0	0	0	0
硫化剂 Vultac 5	0	0	2.0	0	0	0	0	0
促进剂 ZnDEC	0	0	0	2.0	0	0	0	0
促进剂 TMTD	0	0.25	0	0	1.5	0	0	0
促进剂 DM	0	1.5	0	0	0	0	0	0
促进剂 DBU	0	0	0	0	2.0	0	5.0	7.0
防老剂 MMBI	0	0	0	0	0	2.0	0	0
氧化镁	0	0.5	0	0	0	0	0	0
总计	181.0	178.25	178.0	178.0	179.5	178.0	181.0	183.0
胶料性能								
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	81	88	148	89	89	94	100	97
最小门尼粘度(MS, 125 °C)	35	39	57	43	38	42	47	50
$t_5(125\text{ °C})/\text{min}$	19	42	2	6	11	7	5	4
硫化仪数据(孟山都 MDR 2000E 型硫化仪, 160 °C)								
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.0	3.5	4.0	3.6	3.5	3.9	3.7	3.4
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.5	8.8	13.9	9.6	12.5	12.4	14.5	14.8
$M_H - M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	10.5	5.3	9.9	6.0	9.0	8.5	10.8	11.4
$t_{s2}/\text{min}$	2.8	5.5	1.5	0.9	2.0	2.0	1.9	1.6
$t_{10}/\text{min}$	1.6	1.1	0.9	0.5	1.1	1.0	1.2	1.0
$t_{50}/\text{min}$	7.6	7.0	4.2	1.3	3.8	3.5	6.2	5.4
$t_{80}/\text{min}$	14.3	11.9	8.4	2.7	7.5	6.0	15.4	14.0
$t_{90}/\text{min}$	18.4	15.4	10.7	4.3	10.5	7.9	21.0	19.8
$t_{95}/\text{min}$	22.2	19.0	12.6	6.7	13.4	9.6	24.8	24.0
硫化胶性能								
硫化时间(160 °C)/min	15	15	15	6	10	10	15	15
拉伸强度/MPa	11.0	11.0	13.7	12.1	13.5	12.1	11.3	9.9
扯断伸长率/%	345	535	345	500	410	410	340	355

续表 2

项 目	配 方 编 号								
	A791	A792	A793	A794	A795	A796	A797	A798	
100%定伸应力/MPa	3.1	1.5	3.8	1.4	2.7	3.4	3.5	3.6	
200%定伸应力/MPa	7.1	3.6	9.4	4.0	7.6	7.9	8.3	7.6	
300%定伸应力/MPa	10.2	6.1	13.0	7.4	11.8	10.9	10.9	9.3	
邵尔 A 型硬度/度	68	56	63	53	59	64	63	64	
撕裂强度(DIN 53507) <sup>1)</sup> /(kN·m <sup>-1</sup> )	8.1	14.6	5.6	13.1	10.7	8.3	6.9	6.6	
撕裂强度(DIN 53507) <sup>2)</sup> /(kN·m <sup>-1</sup> )	8.1	13.9	7.5	12.9	9.1	10.0	6.4	5.6	
压缩永久变形/%									
按 P-VW 3307(哑铃形试样 2)									
125 ℃×168 h	90	98	89	86	77	86	67	71	
100 ℃×240 h	84	94	77	80	61	80	60	63	
按 DBL-5555(哑铃形试样 2)									
125 ℃×168 h	83	90	75	76	58	75	55	57	
100 ℃×240 h	70	82	63	62	45	66	48	51	
后硫化(150 ℃×2 h)后的压缩永久变形/%									
按 P-VW 3307(哑铃形试样 2)									
125 ℃×168 h	84	95	86	83	71	82	55	58	
100 ℃×240 h	77	93	74	76	58	72	47	52	
按 DBL-5555(哑铃形试样 2)									
125 ℃×168 h	74	88	73	70	53	71	46	50	
100 ℃×240 h	57	77	59	55	39	60	40	44	
后硫化(175 ℃×2 h)后的压缩永久变形/%									
按 P-VW 3307(哑铃形试样 2)									
125 ℃×168 h	79	97	85	80	81	73	47	54	
100 ℃×240 h	72	91	70	68	54	68	39	49	
按 DBL-5555(哑铃形试样 2)									
125 ℃×168 h	60	83	69	60	51	69	37	46	
100 ℃×240 h	47	73	55	44	37	56	31	39	
热空气老化(120 ℃×94 h)后性能变化									
拉伸强度/MPa	6.8	11.1	13.2	12.2	12.7	11.6	10.4	9.6	
拉伸强度变化率/%	-38	+1	-4	+1	-6	-4	-8	-3	
扯断伸长率/%	150	515	285	480	360	350	220	215	
扯断伸长率变化率/%	-56	-4	-17	-4	-12	-15	-35	-39	
100%定伸应力/MPa	4.4	1.6	4.4	1.9	2.9	3.4	4.7	5.0	
100%定伸应力变化率/%	+42	+7	+16	+36	+7	0	+34	+39	
200%定伸应力/MPa	-	3.8	10.5	5.3	7.9	8.2	9.9	9.3	
200%定伸应力变化率/%	-	+6	+12	+33	+4	+4	+19	+22	
300%定伸应力/MPa	-	6.5	-	8.8	11.8	10.9	-	-	
300%定伸应力变化率/%	-	+7	-	+19	0	0	-	-	
邵尔 A 型硬度/度	75	57	65	57	61	65	68	68	
邵尔 A 型硬度变化/度	+7	+1	+2	+4	+2	+1	+5	+4	

注: 同表 1。

考察了试验方法和后硫化对胶料压缩永久变形的影响, 其中 P-VW 3307 是非常苛刻的, 它规定除去压缩负荷后的试样恢复时间只有 30 s, 而相应的 DBL-5555 试验方法规定的此恢复时间为 30 min。由表 1 和 2 可见, 后硫化对压缩永久变形有着积极的影响。根据我们的数据, 使用基于活性氧化锌和二乙基二硫代氨基

甲酸锌硫化体系的胶料有着最低的压缩永久变形, 然而使用这一硫化体系的硫化胶定伸应力也最低。

据目前所得的试验结果, 我们认为空调系统胶管内层胶的较优配方是用基于氧化锌和 N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺(硫化剂 HVA-2)硫化体系硫化的 CIIR 或 BIIR 胶料。CIIR 胶

料有着最低的压缩永久变形。用此硫化体系的 CIIR 和 BIIR 胶料的配方及其压缩永久变形数

据示于表 3 和 4。这些胶料也具有大众汽车公司技术规范所要求的最高的定伸应力。

表 3 采用氧化锌/ HVA-2 硫化体系的 CIIR 空调胶管内层胶的配方与性能

项 目	配 方 编 号				项 目	配 方 编 号			
	611	612	613	614		611	612	613	614
配方组分用量/份					硫化时间(160 °C)/min	10	10	10	15
CIIR	100.0	100.0	100.0	100.0	拉伸强度/MPa	14.6	13.7	14.7	13.3
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	扯断伸长率/%	210	175	170	135
炭黑 N772	80.0	80.0	80.0	80.0	100%定伸应力/MPa	6.4	7.6	8.5	10.0
氧化锌	3.0	3.0	3.0	3.0	200%定伸应力/MPa	14.1	—	—	—
硫化剂 HVA-2	1.5	2.0	2.5	3.0	邵尔 A 型硬度/度	69	73	75	78
总计	185.5	190.0	190.5	191.0	回弹值/%	11	11	12	12
胶料性能					撕裂强度(DIN 53507)/ (kN·m <sup>-1</sup> )	2.7	1.5	2.5	1.7
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.202	1.203	1.203	1.204	压缩永久变形/%				
混炼胶温度/°C	110	110	110	110	硫化时间(160 °C)/min	15	15	15	20
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	98	99	98	98	按 P-VW 3307				
最小门尼粘度(MS, 125 °C)	46	47	45	47	23 °C×94 h	16	15	13	11
t <sub>5</sub> (125 °C)/min	19	13	16	12	110 °C×94 h	40	33	36	32
硫化仪数据(孟山都 MDR 2000E 型硫化仪, 160 °C)					按 DIN 53517(哑铃试样 1)				
M <sub>L</sub> '/(dN·m)	2.8	2.8	2.8	3.8	100 °C×70 h	16	17	16	17
M <sub>H</sub> '/(dN·m)	23.8	22.8	22.2	24.7	150 °C×70 h	45	38	35	33
M <sub>H</sub> '-M <sub>L</sub> '/(dN·m)	20.1	20.0	19.4	20.9	硫化时间(160 °C)/min	20	20	20	25
t <sub>s2</sub> /min	1.8	1.8	1.8	1.2	按 DIN 53517(哑铃试样 2)				
t <sub>10</sub> /min	1.9	1.8	1.8	1.2	100 °C×70 h	13	15	15	14
t <sub>50</sub> /min	4.3	3.8	3.7	2.5	150 °C×70 h	35	30	28	27
t <sub>80</sub> /min	7.8	7.0	6.7	4.7	按 DBL-5555(哑铃试样 2)				
t <sub>90</sub> /min	11.6	10.2	9.5	7.1	100 °C×70 h	24	25	24	24
t <sub>95</sub> /min	16.3	14.2	13.2	12.1	150 °C×70 h	50	46	45	44
硫化胶性能					110 °C×94 h	28	26	27	28

表 4 采用氧化锌/ HVA-2 硫化体系的 BIIR 空调胶管内层胶胶料配方与性能

项 目	配 方 编 号					
	661	662	663	664	665	666
配方组分用量/份						
BIIR	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
炭黑 N772	80.0	80.0	80.0	70.0	60.0	50.0
氧化锌	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫化剂 HVA-2	1.5	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0
总计	185.5	186.0	187.5	176.0	166.0	156.0
胶料性能						
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.199	1.200	1.201	1.178	1.154	1.154
混炼胶温度/°C	103	102	103	98	97	98
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	100	110	107	106	104	103
最小门尼粘度(MS, 125 °C)	48	51	50	47	45	42
t <sub>5</sub> (125 °C)/min	9	8	13	12	16	16
硫化仪数据(孟山都 MDR 2000E 型硫化仪, 160 °C)						
M <sub>L</sub> '/(dN·m)	3.8	4.0	4.2	3.5	3.0	3.2
M <sub>H</sub> '/(dN·m)	16.3	16.7	21.2	14.6	12.6	12.5

续表 4

项 目	配 方 编 号					
	661	662	663	664	665	666
$M_H - M_L / (dN \cdot m)$	12.5	12.7	17.0	11.1	9.6	9.3
$t_{s2} / \text{min}$	2.1	2.1	2.2	2.7	3.4	3.7
$t_{10} / \text{min}$	1.4	1.4	1.9	1.7	2.0	2.4
$t_{50} / \text{min}$	4.5	4.4	5.1	4.6	4.8	5.0
$t_{80} / \text{min}$	5.7	5.6	7.7	5.7	6.1	6.1
$t_{90} / \text{min}$	6.5	6.7	11.5	6.8	7.6	7.4
$t_{95} / \text{min}$	7.6	8.3	16.4	8.2	9.8	8.9
<b>硫化胶性能</b>						
硫化时间(160 °C)/min	10	10	15	10	10	10
拉伸强度/MPa	14.7	13.9	14.7	14.6	13.7	13.3
扯断伸长率/%	245	205	185	255	265	265
100%定伸应力/MPa	5.8	6.1	7.5	4.5	4.3	3.9
200%定伸应力/MPa	13.1	13.9	—	12.0	10.5	10.1
邵尔 A 型硬度/度	72	73	76	67	64	64
撕裂强度(ASTM 624/C)/(kN·m <sup>-1</sup> )	29.1	26.9	24.1	28.1	27.7	29.4
撕裂强度(DIN 53515)/(kN·m <sup>-1</sup> )	13.8	13.2	11.3	12.3	12.3	11.44
撕裂强度(DIN 53507)/(kN·m <sup>-1</sup> )	2.9	2.9	2.8	3.2	3.8	4.0
<b>压缩永久变形/%</b>						
按 P-VW 3307						
23 °C × 94 h	23	20	17	20	19	20
110 °C × 94 h	55	49	41	48	44	42
硫化时间(160 °C)/min						
按 DIN-53517(哑铃形试样 2)						
100 °C × 70 h	20	18	20	19	19	20
150 °C × 70 h	41	40	43	39	40	38
按 DBL-5555(哑铃形试样 2)						
100 °C × 70 h	39	34	36	36	37	39
150 °C × 70 h	67	63	70	64	62	62
110 °C × 94 h	50	42	44	45	44	43
<b>热空气老化后性能</b>						
拉伸强度/MPa						
7 d	14.7	14.2	14.7	14.5	13.0	13.5
14 d	14.0	14.5	14.3	14.4	12.7	12.7
28 d	13.8	14.2	14.2	13.9	13.3	12.0
42 d	13.7	13.6	14.2	13.8	13.0	13.1
拉伸强度变化率/%						
7 d	0	+2	0	-1	-5	+2
14 d	-5	+4	-3	-1	-7	-4
28 d	-6	+2	-3	-5	-3	-10
42 d	-7	-2	-3	-5	-5	-1
扯断伸长率/%						
7 d	170	160	150	175	195	185
14 d	150	145	135	175	185	180
28 d	145	135	125	160	175	270
42 d	140	130	120	150	180	170
扯断伸长率变化率/%						
7 d	-31	-22	-19	-31	-26	-30
14 d	-39	-29	-27	-31	-30	-32
28 d	-41	-34	-32	-37	-34	+2
42 d	-43	-37	-35	-41	-32	-36

续表 4

项 目	配 方 编 号					
	661	662	663	664	665	666
<b>100%定伸应力/ MPa</b>						
7 d	7.6	8.4	9.2	7.1	5.4	5.8
14 d	9.4	10.3	10.9	8.6	6.1	6.4
28 d	9.5	10.7	11.7	9.0	7.1	4.3
42 d	10.0	10.3	11.9	9.1	6.9	7.4
<b>100%定伸应力变化率/ %</b>						
7 d	+31	+38	+23	+58	+26	+49
14 d	+62	+69	+45	+91	+42	+64
28 d	+64	+75	+56	+100	+65	+10
42 d	+72	+69	+59	+102	+61	+90
<b>邵尔 A 型硬度/ 度</b>						
7 d	77	79	79	74	71	70
14 d	78	79	81	75	71	72
28 d	78	79	81	76	73	72
42 d	78	80	82	75	72	72
<b>邵尔 A 型硬度变化/ 度</b>						
7 d	+5	+6	+3	+7	+7	+6
14 d	+6	+6	+5	+8	+7	+8
28 d	+6	+6	+5	+9	+9	+8
42 d	+6	+7	+6	+8	+8	+8
<b>热空气老化后性能</b>						
<b>拉伸强度/ MPa</b>						
72 h	14.0	13.7	13.8	13.1	11.8	13.2
96 h	13.8	14.0	14.2	13.2	13.0	12.3
168 h	12.3	13.0	14.2	13.6	11.6	12.6
<b>拉伸强度变化率/ %</b>						
72 h	-5	-1	-6	-10	-14	-1
96 h	-6	+1	-3	-10	-5	-7
168 h	-16	-6	-3	-7	-15	-5
<b>扯断伸长率/ %</b>						
72 h	160	145	120	155	170	190
96 h	155	145	120	155	190	170
168 h	145	130	135	160	165	170
<b>扯断伸长率变化率/ %</b>						
72 h	-31	-29	-35	-39	-36	-28
96 h	-37	-29	-35	-39	-28	-36
168 h	-41	-37	-27	-37	-38	-36
<b>100%定伸应力/ MPa</b>						
72 h	8.5	9.7	11.6	8.3	6.3	6.0
96 h	8.9	9.8	11.9	8.3	5.9	6.1
168 h	8.0	9.0	11.0	7.4	5.7	5.7
<b>100%定伸应力变化率/ %</b>						
72 h	+47	+59	+55	+84	+47	+54
96 h	+54	+61	+59	+84	+37	+56
168 h	+38	+48	+47	+64	+33	+46
<b>邵尔 A 型硬度/ 度</b>						
72 h	77	77	80	74	70	69
96 h	76	77	81	73	68	68
<b>邵尔 A 型硬度变化/ 度</b>						
72 h	+5	+4	+4	+7	+6	+5
96 h	+4	+4	+5	+6	+4	+4

### 3.2 HNBR

推荐高丙烯腈含量的HNBR用于制作操作温度在 $-40 \sim 140$  °C的密封件和空调系统胶管。

HNBR是完全或部分被氢化的NBR。HNBR硫化胶具有独特的综合性能:耐热、耐油和耐几种强腐蚀性的化学物质。HNBR硫化胶还具有卓越的物理性能:低压缩永久变形、非常好的耐臭氧性能、低气体和蒸汽透过率,即使在氢化次磺酰胺和防腐剂存在的情况下仍有好的耐天然油性能,还具有耐高能辐射性能。这些性能与橡胶氢化度、丙烯腈质量分数和粘度有关。氢化度较高的HNBR硫化胶的耐热和耐臭氧老化性能较好;氢化度较低的HNBR可以使用多种交联体系硫化,且其硫化胶有较低的压缩永久变形和较好的耐低温性能。

另一个重要因素是弹性体中的丙烯腈含量。高丙烯腈质量分数的HNBR有着较高的耐温性能和阻尼特性,但是低温性能较差。

HNBR有多种品级,其残余双键质量分数范围为 $0.009 \sim 0.07$ ,丙烯腈质量分数范围为 $0.21 \sim 0.50$ ,门尼粘度范围为 $60 \sim 110$ 。

HNBR胶料的配合原则如下:

#### (1)填充剂

HNBR可采取常用的配合技术。可用较宽粒子尺寸和结构度范围的炭黑及多种矿物填充剂,如沉淀法白炭黑、陶土、滑石粉和重质碳

酸钙等。碱性矿物填料优于酸性的。

#### (2)增塑剂

因为大多数HNBR硫化制品在较高操作温度下使用,因此通常只使用很少量或根本不使用增塑剂。有些情况下,为了改善加工性能或调整胶料在液体中的溶胀特性,使用少量的增塑剂也是有益的。

对增塑剂的选择要根据HNBR的类型。对于用过氧化物硫化的品种,要特别注意防止增塑剂与过氧化物硫化体系发生相互作用。酯类和醚类增塑剂是与HNBR相容的。

#### (3)防老剂

二苯胺衍生物和巯基苯并噻唑衍生物并用是HNBR胶料常用的防护体系。

#### (4)其它特殊配合剂

HNBR胶料中还可使用其它特殊配合剂,如补强树脂、油膏、着色剂、加工助剂以及其它一些特殊化学助剂。

## 4 结论

我们的研究表明,CIIR, BIIR和HNBR都是用于制造汽车空调系统胶管的理想橡胶材料。如配合得当,这些橡胶的硫化胶都可满足严格的技术要求。

(黄向前摘译 涂学忠校)

译自美国“ACS RDM”, 1998-09-29 ~

1998-10-02, No. 45

## 尤尼罗伊尔推出新型促进剂

中图分类号: TQ330.38<sup>+</sup>5 文献标识码: D

印度《印度橡胶杂志》2001年52卷50期报道:

尤尼罗伊尔公司推出了ROYALAC<sup>®</sup> 150超促进剂,这种促进剂在加工过程中不会释放出亚硝胺。硫化速度高和对焦烧安全性的改善使这种促进剂成为DPG(二苯胍)以及其它秋兰姆类促进剂,例如TBzTD和二硫代氨基甲酸锌价格便宜的替代品。

ROYALAC<sup>®</sup> 150(二硫化四烷基秋兰姆)还可提供高伸长率和良好的老化性能,而且无污染、不变色。在NR, SBR, BR, NBR和EPDM中,它可作为硫给予体。用ROYALAC<sup>®</sup> 150部分或全部替代硫黄的硫化胶具有杰出的耐高温老化性能。这种促进剂通常用于轮胎、EPDM汽车配件以及隔膜、绝缘制品和密封制品等橡胶工业制品,还有其它要求优异性能的制品。

(涂学忠摘译)