

耐油、耐臭氧、耐天候氯丁橡胶密封制品的研制

高富年¹, 马玉安¹, 纪顺本²

(1. 青岛茂林橡胶制品有限公司, 山东 青岛 266427; 2. 青岛市苏州路 23-2-202, 山东 青岛 266003)

摘要:采用氯丁橡胶(CR)制备耐油、耐臭氧、耐天候密封制品,对胶料配方、性能和制品制作工艺进行研究。结果表明:补强体系选取炭黑 N550,耐寒增塑剂选取增塑剂 DOP 或 DOP 与 DOA 分别并用少量环烷油或变压器油,操作助剂选取分散剂 AT-B/内脱模剂 TM-80 并用,防老剂体系以防老剂 4010NA 为主、防老剂 RD 和 ODA 为辅,硫化体系选取氧化锌、氧化镁、促进剂 NA-22、促进剂 DM 和促进剂 TMTD,可得到硫化速率适宜、物理性能较好的胶料;对大型密封制品如油底壳胶垫和大规格防尘胶套而言,硫化时宜采用抽真空平板硫化机和抽真空硫化模具,可达到效率高、废品率低的效果。

关键词:氯丁橡胶;耐臭氧性能;耐天候性能;耐油性能;密封制品

中图分类号:TQ333.5;TQ336.4+2 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2012)10-0614-05

近年来,由于工业技术的高速发展,汽车、工程机械、机械设备、家用电器等的使用工况越来越复杂,对防尘和耐油密封制品耐热、耐油、低压缩永久变形、耐臭氧、耐天候和耐低温等性能的要求越来越高,过去沿用的丁腈橡胶(NBR)已满足不了部分密封制品的高性能要求。氯丁橡胶(CR)是含氯的二烯类极性橡胶,可满足高性能防尘和耐油密封制品的使用要求,且加工技术较好,制造成本适宜。

本工作探讨耐油、耐臭氧、耐天候 CR 密封制品的配方设计和制作工艺。

1 实验

1.1 主要原材料

硫黄调节型 CR,牌号 120,重庆长寿化工厂产品;非硫黄调节型 CR,牌号 40V{门尼粘度[ML(1+4)100℃]为 40~50}和 DCR66(门尼粘度为 60~70),日本电气化学公司产品;炭黑 N550,青岛德固赛化学有限公司产品;氧化锌,大连氧化锌厂产品;活性氧化镁,上海华仲荣工贸有限公司产品;防老剂 4010NA,南京华轩科技有限公司产品;分散剂 AT-B,江苏宜兴卡欧化工有限公司产品;内脱模剂 TM-80,青岛普尔化工科技

有限公司产品;增塑剂 DOP,山东临淄蓝帆化工有限公司产品。

1.2 试验设备和仪器

55 L 密炼机和 36 L 密炼机,大连第二橡胶机械厂产品;XK-450 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;XK-160 型开炼机,江苏无锡橡胶机械厂产品;250 t 立式橡胶注射机,深圳佳鑫电子科技有限公司产品;200 t 抽真空平板硫化机(O 形圈专用),东毓(宁波)油压工业有限公司产品;400 t 抽真空平板硫化机、350 t 平板硫化机(模具抽真空)和 100 t 平板硫化机,青岛华天鑫工贸有限公司产品;UT-2080 型电子拉力机和 UR-2010 型无转子硫化仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;Q-225 型臭氧老化箱,无锡市彩登试验设备技术有限公司产品。

2 结果与讨论

2.1 耐油、耐臭氧、耐天候油底壳胶垫

发动机油底壳胶垫的内侧与温度为 80~110℃的发动机油相接触,外侧若与空气相接触,则温度为 70℃左右,易老化龟裂。采用 NBR 试制发动机油底壳胶垫,1 000 h 行车试验后,中丙烯腈含量(丙烯腈质量分数为 0.28~0.30)NBR 胶垫内侧严重硬化龟裂,外侧弯曲 180°且有细裂纹,产品不合格;低丙烯腈含量(丙烯腈质量分数为 0.18~0.19)NBR 胶垫内侧未出现硬化龟裂现

象,外侧仍有细裂纹,使用大剂量抗臭氧剂方得以解决。采用 CR 试制的发动机油底壳胶垫内外侧均无龟裂现象。这是由于 CR 在热油中的尺寸稳定性和物理性能稳定性优于中丙烯腈含量 NBR,与低丙烯腈含量 NBR 相当;耐臭氧和耐天候老化性能优于低丙烯腈含量 NBR。对 3 种胶料进行耐发动机油性能试验,油温 110 ℃,时间 168 h,中丙烯腈含量 NBR 胶料的含胶率为 55%,邵尔 A 型硬度为 57 度,体积变化率为 -9%,邵尔 A 型硬度变化为 +11 度,弯曲后出现龟裂;相同配方低丙烯腈含量 NBR 胶料的体积变化率为 -1.2%,邵尔 A 型硬度变化为 +1 度,未出现硬化龟裂;CR 胶料邵尔 A 型硬度为 56 度,体积变化率为 +1.6%,邵尔 A 型硬度变化为 -1 度,未出现龟裂现象。

综上所述,CR 是发动机油底壳胶垫的理想原材料。此外,进行野外作业的挖掘机等工程机械用密封制品使用工况与发动机油底壳胶垫类似,可采用 CR 制造。

2.1.1 配方设计

发动机油底壳胶垫生胶采用硫黄调节型 CR,硫化体系采用氧化锌/氧化镁并用,促进剂采用促进剂 NA-22/DM 并用,补强剂采用炭黑 N550 并用少量轻质碳酸钙,耐寒增塑剂采用增塑剂 DOP/环烷油并用。因 CR 在混炼时易粘辊、硫化时易粘模,因此配方中采用了分散剂 AT-B 和内脱模剂 TM-80,有效提高了操作工艺性能。防老剂采用防老剂 4010NA/RD/聚乙烯蜡并用,以有效提高胶料的耐臭氧、耐天候和耐热性能。

油底壳胶垫配方:CR(牌号 120) 100,炭黑 N550/轻质碳酸钙(少量) 60,氧化锌 5,氧化镁 4,硬脂酸 1.5,分散剂 AT-B/内脱模剂 TM-80 2.5,环烷油 5,防老剂 4010NA 1.5,防老剂 RD 1.5,聚乙烯蜡 2,增塑剂 DOP 12,促进剂 NA-22 0.8,促进剂 DM 0.8。

油底壳胶垫胶料性能(硫化条件为 170 ℃×8 min):邵尔 A 型硬度 57 度,拉伸强度 16.3 MPa,拉断伸长率 485%,100 ℃×22 h 压缩永久变形 23.6%;100 ℃×70 h 老化后:邵尔 A 型硬度变化 +4 度,拉伸强度变化率 -11%,拉断伸长率变化率 -16%;在 100 ℃的 1# 标准

油中浸泡 70 h 后:体积变化率 +1.6%,邵尔 A 型硬度变化 -1 度;耐臭氧龟裂等级(拉伸率 50%,箱内试验温度 40 ℃,臭氧体积分数 5×10^{-5} ,时间 20 h) 0 级。

2.1.2 制作工艺

油底壳胶垫胶料的混炼一般开炼机和密炼机均可。开炼机混炼工艺:辊温 45~55 ℃;加料顺序为生胶→硬脂酸、分散剂 AT-B 和内脱模剂 TM-80、防老剂、氧化镁→补强剂、增塑剂 DOP、环烷油→氧化锌,打三角包薄通后下片冷却。密炼机混炼工艺:将生胶和辅料(氧化锌除外)一起投入密炼机中加压混炼,混炼温度为 80~110 ℃,排胶温度为 125~130 ℃,排胶后在开炼机上加硫化剂和氧化锌。

发动机油底壳胶垫规格较多,断面形状也不相同,斯太尔汽车、重型工程机械和发电机组配套的 615 发动机油底壳胶垫断面形状见图 1,胶垫断面形状较复杂。该胶垫宽度为 270 mm、长度为 1 020 mm,尺寸较大,制造复杂,主要反映在硫化工艺上。该胶垫采用双开模抽真空模具(见图 2)硫化,模具材质为 40Cr 合金钢,用数控加工中心加工。采用该抽真空模具与普通硫化机硫化可达到与抽真空硫化机相同的效果,制造成本降低。硫化机总压力为 300 t,用于单模硫化的硫化机热板长 160 cm、宽 70 mm,用于双模硫化的硫化机热板长 135 mm、宽 75 mm。产品硫化温度为 175~180 ℃,硫化时间为 4~5 min。因胶圈尺寸较大,断面形状复杂,采用传统模压硫化工艺如合模、放气等易出现废品,因此混炼胶停放时间不少于 1 d,胶条用精密预成型机挤出,挤出胶条断面尺寸形状与产品断面形状应尽可能相近,挤出胶条停放时间不少于 2 d,硫化时胶条平稳放入型腔内并立即喷水合模后放气 3 次以上,采用抽真空

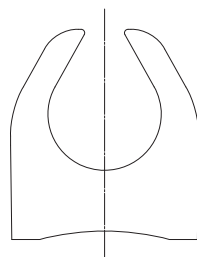
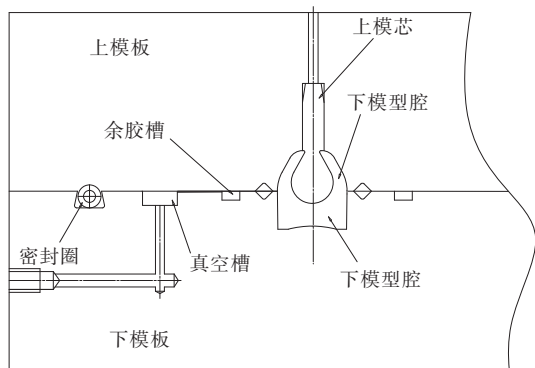
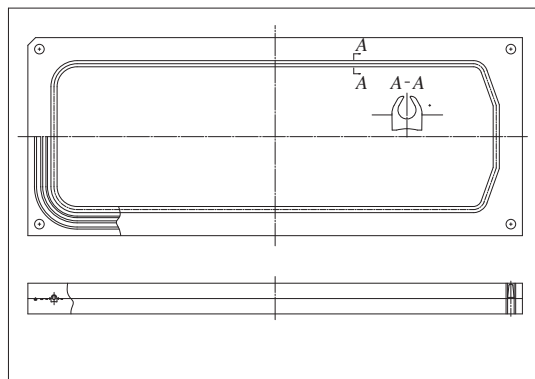


图 1 615 发动机油底壳胶垫断面形状



(a) 结构图



(b) 装配图

图2 油底壳胶垫抽真空模具

平板硫化机,硫化温度 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,硫化时间 $3\sim 4\text{ min}$,可降低废品率,制得高质量胶圈。

2.2 耐油、耐臭氧、耐天候 O 形圈

2.2.1 配方设计

采用 CR 制备的密封高温润滑油的 O 形圈多用于挖掘机、推土机等工程机械,要求在热油中有良好的尺寸稳定性、弹性以及较小的压缩永久变形。O 形圈采用非硫黄调节型耐寒 CR(牌号 DCR66),该 CR 结晶度低,耐低温性能较好,压缩永久变形小并具有粘辊和污模较轻、脱模性能好等优点。硫化体系采用氧化锌、氧化镁、促进剂 NA-22 和 TMTD。补强剂采用炭黑 N550 与喷雾炭黑并用。为进一步提高耐寒性能并降低胶料成本,耐寒增塑剂采用增塑剂 DOP 与 20[#] 变压器油并用。为确保产品使用寿命,配方中还加入了防老剂 4010NA 和 ODA 以及物理防老剂微晶蜡。操作助剂采用分散剂 AT-B 和内脱模剂 TM-80。

O 形圈配方:CR(牌号 DCR66) 100,炭黑

N550/喷雾炭黑 75,氧化锌 5,氧化镁 4,分散剂 AT-B 1.5,内脱模剂 TM-80 1,增塑剂 DOP/20[#] 变压器油 15,防老剂 4010NA 1.5,防老剂 ODA 1,微晶蜡 2,促进剂 NA-22 1,促进剂 TMTD 1。

O 形圈胶料性能(硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}\times 8\text{ min}$):邵尔 A 型硬度 71 度,拉伸强度 15.6 MPa,拉断伸长率 310%, $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 22\text{ h}$ 压缩永久变形 21.0%; $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 70\text{ h}$ 老化后:邵尔 A 型硬度变化 +5 度,拉伸强度变化率 +4%,拉断伸长率变化率 -15%;在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 1[#] 标准油中浸泡 70 h 后:体积变化率 +1.0%,脆性温度 $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.2 制作工艺

O 形圈是尺寸精度、外观质量要求较高,压缩永久变形要求小的压缩性密封件,胶料和胶坯的制备可采用一般橡胶加工设备,如密炼机、开炼机、精密预成型机(切圈)和切条机(切条),混炼加料顺序、辊温、辊距等与油底壳胶垫产品相同,硫化模具结构、尺寸精度和使用寿命则是确保产品质量的关键因素。模具材料可采用 40Cr 合金钢,热处理洛氏硬度为 30~35 度后进行精加工,氮化处理抛光后使用;也可采用耐热模具钢 P20,热处理洛氏硬度为 45 度左右精加工后表面镀铬,该材质模具热变形小,质地细致,表面光洁度高;若采用 38CrMoV 合金钢,热处理洛氏硬度为 50~55 度,精加工后表面镀硬铬,制得的模具抗压性能好,抗碰磕能力强,使用寿命长。模具结构采用二开大板模带活页(见图 3)。一般 O 形圈采用 100 t $400\text{ mm}\times 400\text{ mm}$ 热平板硫化机硫化,模板尺寸为 $200\text{ mm}\times 200\text{ mm}$ 和 $220\text{ mm}\times 220\text{ mm}$;质量要求严格的 O 形圈可采用 200 t $500\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ 自动推模、自动启模的 O 形圈专用抽真空平板硫化机硫化,模具尺寸为 $400\text{ mm}\times 400\text{ mm}$ (见图 3),硫化条件为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}\times (4\sim 5)\text{ min}$ 。产品修整采用无飞边模具,可将飞边撕掉。按要求胶料必须滤胶,胶坯质量和尺寸必须精确。对于小规格 O 形圈,可采用无余胶槽模具冷冻去边或研磨机研磨去边。

2.3 耐油、耐臭氧、耐天候防尘胶套

汽车,特别是轻型客车和轿车、工程机械和重

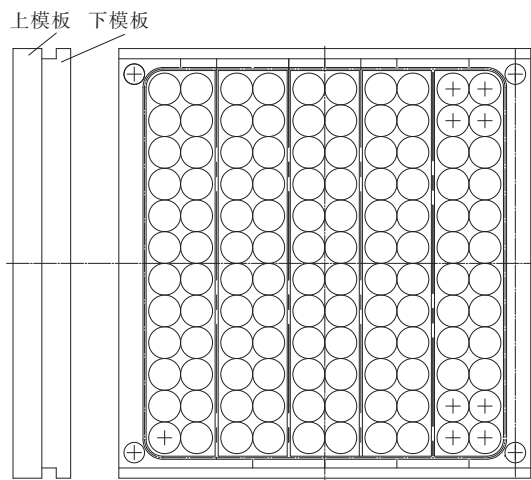


图 3 200 t 抽真空平板硫化机用 O 形圈模具

型拖拉机等的转向器、万向节等部位均要求用 CR 制作耐油、耐臭氧、耐天候的防尘胶套(见图 4)。该产品结构复杂,对胶料物理性能、制作工艺特别是模具结构、精度、硫化工艺都有较高要求。

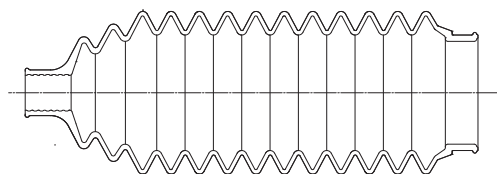


图 4 防尘胶套示意

2.3.1 配方设计

考虑到防尘胶套的使用工况、产品结构和性能要求,产品制作需采用注射硫化工艺,胶料要求有良好的流动性和易脱模性,因此生胶采用非硫磺调节型低粘度耐寒 CR(牌号 40V)。硫化体系采用氧化锌、氧化镁、促进剂 DM 和 NA-22。防老剂采用防老剂 4010NA/RD/微晶蜡并用。对增塑剂 DOP,DCS 和 DOA 进行对比试验,最后确定耐寒增塑剂采用低温凝固点为 -65°C 左右、耐天候和耐水性能较佳的增塑剂 DOA,因酯类增塑剂混炼时易粘辊,加入矿物油类增塑剂可缓解,因此并用少量与酯类增塑剂有良好相容性且耐低温性能优于其他矿物油的变压器油。补强剂采用流动性较好的炭黑 N550。操作助剂采用分散剂 AT-B 和内脱模剂 TM-80。

防尘胶套配方:CR(牌号 40V) 100,炭黑 N550 50,氧化锌/氧化镁 9,分散剂 AT-B/内脱模剂 TM-80 3,增塑剂 DOA/变压器油 13,

防老剂 4010NA/RD/微晶蜡 3,促进剂 NA-22 0.8,促进剂 DM 0.8。

防尘胶套胶料性能(硫化条件为 $170^{\circ}\text{C} \times 8 \text{ min}$):邵尔 A 型硬度 57 度,拉伸强度 17.6 MPa,拉断伸长率 510%, $100^{\circ}\text{C} \times 22 \text{ h}$ 压缩永久变形 21.0%; $100^{\circ}\text{C} \times 70 \text{ h}$ 老化后:邵尔 A 型硬度变化 +5 度,拉伸强度变化率 -6%,拉断伸长率变化率 -19%;在 100°C 的 1# 标准油中浸泡 70 h 后:邵尔 A 型硬度变化 -1 度,体积变化率 +1.4%,脆性温度 -41°C ;耐臭氧龟裂等级(拉伸率 50%,箱内试验温度 40°C ,臭氧体积分数 5×10^{-5} ,时间 20 h) 0 级。

2.3.2 制作工艺

胶料可采用开炼机或密炼机混炼,加料顺序、辊温、辊距等与油底壳胶垫相同。注射用胶条可采用精密预成型机真空挤出,挤出胶条停放 24 h 后进行注射硫化,选用 250~300 t 注射硫化机,锁模压力 16 MPa、注射压力 14 MPa,胶料由注胶道进入模腔,硫化温度 $160 \sim 165^{\circ}\text{C}$,时间 5~6 min。模具结构和精度是制造工艺中最重要的一环,模具(见图 5)采用三开模结构,硫化后可自动推出、自动启模、产品自动顶出。

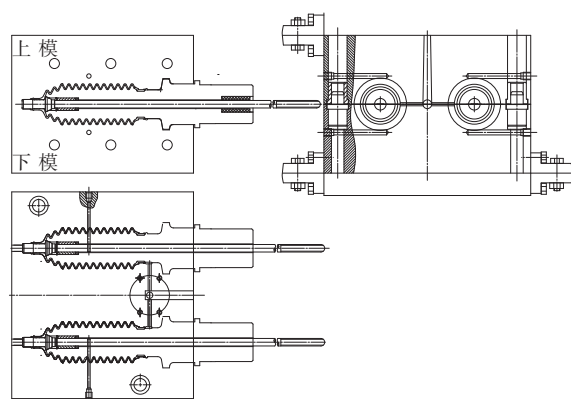


图 5 防尘胶套注射模具装配示意

3 结论

(1)采用 CR 制作耐油、耐臭氧、耐天候的油底壳胶垫、O 形圈和防尘胶套,补强体系选取炭黑 N550,耐寒增塑剂选取增塑剂 DOP 或 DOP 与 DOA 分别并用少量环烷油或变压器油,操作助剂

选取分散剂 AT-B/内脱模剂 TM-80 并用,防老剂体系以防老剂 4010NA 为主、防老剂 RD 和 ODA 为辅,硫化体系选取氧化锌、氧化镁、促进剂 NA-22、促进剂 DM 和促进剂 TMTD,可得到硫化速率适宜、物理性能较好的胶料,且制备工艺成

熟,制品性能可满足使用要求。

(2)对大型制品如油底壳胶垫和大规格防尘胶套而言,硫化时宜采用抽真空平板硫化机和抽真空硫化模具,可达到效率高、废品率低的效果。

收稿日期:2012-04-04

全球非轮胎橡胶制品 50 强张榜

中图分类号:TQ336 文献标志码:D

由美国《橡胶与塑料新闻》组织评选的 2012 年度全球非轮胎橡胶制品 50 强排行榜公布,德国大陆取代法国哈钦森坐上头把交椅。从 50 强财务状况推算,2011 年全球非轮胎橡胶制品市场销售收入及利润在 2010 年大幅增长的基础上,继续强劲增长,均创历史最好水平,成为橡胶行业新的经济增长点。

榜单按企业 2011 年非轮胎橡胶制品的销售收入进行排名。德国大陆销售收入增长 22%,取代法国哈钦森成为全球非轮胎橡胶制品业新的霸主。法国哈钦森位居第二。瑞典特雷勒堡与德国弗雷依登贝格分别排第 3 位和第 4 位,与 2011 年的位次正好对调。第 5~10 位排名次序与 2011 年一样,依旧是日本普利司通、日本 NOK、日本东海橡胶工业、英国汤姆金斯、美国库珀标准汽车配件和美国派克-汉尼芬。

世界“20 亿美元俱乐部”成员除传统 10 强外,还增加了美国威扬斯技术;“10 亿美元俱乐部”成员由 2011 年的 12 家增加到 18 家。新进入 50 强排行榜的只有德国 WOCO 工业技术。

总体来看,2011 年非轮胎橡胶制品企业的经济效益很好。50 强企业销售额同比增长 11.7%,达到 650 亿美元;总利润增长 39.3%,达到创纪录的 107.7 亿美元。各企业利润率普遍大幅提高。从利润看,德国大陆增长 106%,达到 18.45 亿美元,名列第一,利润率为 4.3%;美国伊顿增长 45.3%,达到 13.5 亿美元,名列第二,利润率 8.4%;日本普利司通增长 14.7%,达到 12.9 亿美元,名列第三,利润率 3.4%。

从 50 强企业生产经营性质分析,绝大部分企业都已集团化、多元化。单一产品单打独斗的情况已不复存在,而是把专业化、精细化、综合化等有机地结合起来,实施专业化和精细化生产,综合

化经营,积极发展多元化、国际化战略。

在 50 强中,普利司通、横滨橡胶、住友橡胶、东洋橡胶等 4 家以轮胎为主兼产非轮胎橡胶制品,大陆、特雷勒堡、卡莱尔伙伴等 3 家为轮胎与非轮胎橡胶制品并重发展。以汽车橡胶零部件为主的企业有哈钦森、森普利特等 10 余家。以工业橡胶制品胶管、胶带为主的企业有横滨橡胶、东海橡胶、阪东化学、三星胶带、新田、芬纳等 8 家。

汽车零部件和机械密封大型企业涉及非轮胎橡胶制品生产的至少有 10 家以上,且不少占据显赫地位。如弗雷依登贝格年销售额为 83.66 亿美元,非轮胎橡胶制品部分占 46.5%;瑞典 SFK 为 102.2 亿美元,非轮胎橡胶制品部分占 7.8%;德国 ZF 为 216 亿美元,非轮胎橡胶制品部分占 4.3%;德国大陆为 424.85 亿美元,非轮胎橡胶制品部分占 10.8%。

美国 10 大汽车零部件巨头大都参与了汽车橡胶零部件的生产经营。世界最大的汽车集团日本丰田的子公司丰田合成除汽车零部件外也有非轮胎橡胶制品,占 15%。目前欧、日、美仍控制全球非轮胎橡胶市场以及 90% 以上非轮胎橡胶制品企业。50 强企业总部隶属的国家和地区主要集中在欧、日、美。其中日本 15 家,为 50 强最多的国家;美国 12 家,位居其次;欧盟地区 18 家,居地区之首。10 强更是皆为欧、美、日企业。欧洲非轮胎业务发展更快,占据前 4 名,销售额达 165.5 亿美元,占 50 强企业的 25.5%。

中国非轮胎橡胶制品行业在 2010 年获得突破,一次有两家企业入围 50 强。2011 年这两家入围企业又有突破,株洲时代新材料科技股份有限公司销售额增长 55%,达 5.31 亿美元,排名从第 47 位升至 36 位,这是我国企业首次进入前 40 强。安徽中鼎密封件股份有限公司销售额增长 27%,达 4.57 亿美元,排名从第 45 位升至 41 位。

(摘自《中国化工报》,2012-08-20)