

橡胶制品的环保问题及对策

谢忠麟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 探讨了橡胶制品生产和应用中的致癌问题以及由于新型致冷剂 R134a(1, 1, 1, 2-四氟乙烷)应用和减少汽车排放污染物对橡胶材质提出的挑战及解决办法。橡胶制品配合剂中, 防老剂 D、A 和 AP 等, 促进剂 NOBS、DIBS、TMTD、BZ、EZ 和 DTDM 等, 促进剂 NA-22, 防老剂 BLE, 热法 NBR, 镉镁硫化体系, 石棉及苯分别含有或产生 β -萘胺、亚硝胺化合物、乙烯基硫脲、4-氨基联苯、丙烯腈、氧化镉、石棉及苯等致癌性物质。橡胶制品致癌问题的有效解决办法是停产、禁用这些配合剂并以性能相近的替代品代用。R134a 密封件适合采用专用 EPDM 胶料制备, 空调器胶管适合采用耐寒性和耐渗透性好的氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)、氯化丁腈橡胶(HNBR)和二元共聚型氯醚橡胶等制备。为降低燃油渗漏, 汽车发动机周围的胶管和密封件应采用耐热性和耐油性好的氟橡胶、聚丙烯酸酯橡胶、氯醚橡胶、氯化聚乙烯橡胶、CSM 和 HNBR 等制备。

关键词: 橡胶制品; 防老剂; 促进剂; 环保; 致癌物; 致冷剂 R134a

中图分类号: TQ336; TQ330.38⁺2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)02-0106-09

在人类生存环境日益受到重视的今天, 我国橡胶加工行业在应用高新技术来提高产品质量的同时, 还要解决好环保问题。本文探讨了我国橡胶制品在加工和使用中的致癌问题以及由于新型致冷剂 R134a(1, 1, 1, 2-四氟乙烷)应用和减少汽车排放污染物对橡胶材质提出的挑战及解决对策, 以引起同行者对环保问题的关注。

1 橡胶行业的致癌问题

橡胶行业职工死亡情况统计表明, 死于恶性肿瘤的职工人数已从 20 世纪 70 年代初的第 3 位跃升到 90 年代初的第 1 位, 其中硫化工段职工的恶性肿瘤死亡率明显高于其它工种^[1]。最近, 我国一些橡胶制品企业出口的产品因被检测出含有致癌物质(如亚硝胺化合物、 β -萘胺等)而被退货。表 1 示出了笔者根据文献[1~9]整理出的有致癌之嫌的原材料及替代品或解决办法。其中, 文献[2]是世界卫生组织(WHO)国际癌症研究中心(IARC, International Agency for Research on Cancer)对《化学物质致癌危险性评价专题论文

集》(1~20 卷)的总评, 具有很高的权威性。下面对一些已确定的致癌物质进行具体评述。

1.1 β -萘胺

早在 20 世纪初, 防老剂 D(苯基- β -萘胺)就被发现有致癌之嫌。继 1952 年英国首先停产和停用防老剂 D 后, 美国于 1973 年、意大利于 1977 年也停产和停用了防老剂 D。IARC 的研究发现, 在单次给人投入的 10 mg 剂量的防老剂 D 中, 有 0.003 mg 转为 β -萘胺^[10]。对我国不同批次的防老剂 D 进行测试得出, 其 β -萘胺的质量分数为 $6 \times 10^{-6} \sim 22 \times 10^{-6}$ ^[11]。在防老剂 D 的生产过程中, 真空干燥箱处的毒性胺总质量浓度达到 $10 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 橡胶制品厂配合剂称量和胶料混炼场所的粉尘中 β -萘胺的质量浓度高达 $50 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[12]。防老剂 A(苯基- α -萘胺)和 AP[3-羟基丁醛- α -萘胺(相对分子质量小)]中也有痕量的 β -萘胺。

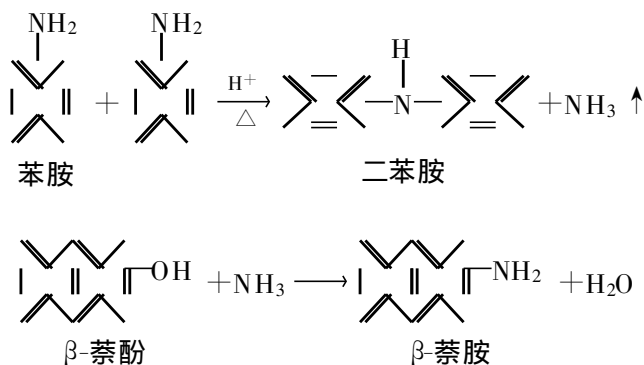
动物和人体试验都充分证明, β -萘胺对人有致癌性, IARC 将其列入致癌性物质 1 组。人暴露于 β -萘胺或 β -萘胺与其它化合物的混合物中有可能被诱发膀胱癌^[13]。

萘胺防老剂中含有的 β -萘胺并不是材料本身的构成物, 而是防老剂生产过程中的副产物^[11], 其生成化学反应式为:

作者简介: 谢忠麟(1941-)男, 广东乐昌人, 北京橡胶工业研究设计院教授级高级工程师, 主要从事非轮胎橡胶制品、特种橡胶、橡塑并用、热塑性弹性体、塑料改性等的研究开发工作。

表 1 橡胶行业部分可致癌的原材料及替代品或解决办法

类	型	品名	致癌物	替代品或解决办法
生胶				
	NBR	热法 NBR (硬 NBR)	丙烯腈、防老剂 D、亚硝胺	停止生产含防老剂 D 的硬 NBR； 使用环保型 NBR
防老剂				
	萘胺	防老剂 D, A 和 AP	β-萘胺	停止生产和使用萘胺类防老剂。 改用无毒或低毒防老剂
	二苯胺	防老剂 BLE	4-氨基联苯	限制 4-氨基联苯含量
促进剂				
	硫脲	促进剂 NA-22	乙烯基硫脲	CR 使用 Vulkacit CRV, R240, Vanox CPA 和促进剂 CA 等; CM 使用过氧化物或噻二唑硫化体系
	次磺酰胺	促进剂 NOBS, OTOS	亚硝基吗啉	促进剂 CZ+CTP, NS+CTP, AMZ
		促进剂 DIBS	亚硝基二异丙胺	TBSI, OTTBS, CBBS 和 TTBS 等
	秋兰姆	促进剂 TMTD, TMTM	亚硝基二甲胺	促进剂 DEZ (DBEC)+D(DPG), TBzTD, IT 和 IZ 等
		促进剂 TETD	亚硝基二乙胺	
		促进剂 MPhTD	亚硝基甲苯胺	
	氨基甲酸盐	促进剂 PZ (ZDMC)	亚硝基二甲胺	促进剂 DBZ (ZBEC), IZ 和 IT 等
		促进剂 EZ (ZDEC, ZDC)	亚硝基二乙胺	
		促进剂 BZ (ZDBC)	亚硝基二丁胺	
		促进剂 ZMPC	亚硝基甲基苯胺	
		促进剂 PX (ZEPC)	亚硝基乙基苯胺	
硫给予体		促进剂 DTD 和 MDB (MBSS 和 DMB)	亚硝基吗啉	二硫化-N, N'-二己内酰胺
防焦剂		防焦剂 NA	亚硝基二苯胺	禁用、停产
其它				
		氧化镉	氧化镉	NBR 不使用镉镁硫化体系
		石棉	石棉	禁用和停产石棉 橡胶密封和摩擦材料, 使用石墨密封和无石棉摩擦材料
		苯	苯	加强通风和劳动保护 采用无毒或 水基粘合剂和低毒溶剂



我国自 1952 年开始生产防老剂 A 以来, 到 90 年代初萘胺类防老剂在防老剂中仍占主导地位, 在橡胶制品生产中大量使用。近年来, 防老剂生产企业按照国家“八五”和“九五”规划进行产品结构调整, 萘胺类防老剂占防老剂总量的比例减小, 对苯二胺类防老剂占防老剂总量的比例增大。笔者根据资料^[14, 15]绘出萘胺和对苯二胺类防老

剂历年产量及其占防老剂总量比例的曲线,如图1所示。从图1可以看出:①从1993年开始,对苯二胺类防老剂的产量及其占防老剂总量的比例超过萘胺类防老剂,此后增长更快;②1993年以后,萘胺类防老剂占防老剂总量的比例虽然减小,但其产量并没有降低。在1992~2000年期间,对苯二胺类防老剂产量增长的主要原因是轮胎厂停

止使用萘胺类防老剂,而改用对苯二胺类及其它防老剂。可以认为,萘胺类防老剂产量不变的原因是非轮胎橡胶制品厂仍在使用该类防老剂,这是一个十分严峻的现实。笔者呼吁应该立即停止防老剂 D 的生产和使用,并予以立法禁用,其它萘胺类防老剂也应尽快停用。

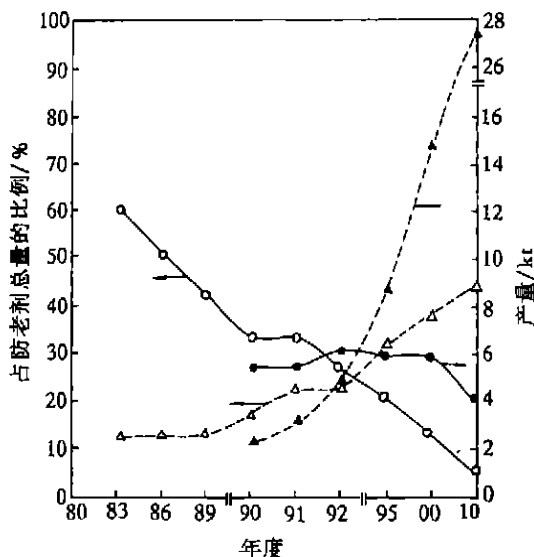
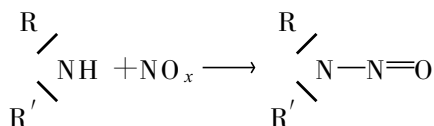


图1 萘胺类和对苯二胺类防老剂的产量及
占防老剂总量的比例
—萘胺类防老剂; ---对苯二胺类防老剂。
2000和2010年为预测值

1.2 亚硝胺化合物

1.2.1 产生

1990年以来,橡胶加工厂周围的大气环境及橡胶制品本身存在一定量的致癌物——亚硝胺化合物已成为世界各国普遍关注的问题。德国法规 TRGS 552(1988年1月生效)就规定工作环境的亚硝胺化合物质量浓度不得超过 $1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。该法规声明,在动物试验中证明致癌的12种亚硝胺化合物(属致癌物质2A组)中有7种是在橡胶中发现的^[3]。对我国来说,有关亚硝胺化合物的问题更为严重。从表1可以看出,在我国应用很广且应用技术相当成熟的一些助剂,如促进剂 NOBS, TMTD, BZ, EZ 和 DTDM 等均是产生亚硝胺化合物的配合剂。表1中示出的产生亚硝胺化合物的助剂都有仲胺结构,它们在高温硫化时产生的仲胺会与亚硝化剂(氮氧化物 NO_x)反应生成亚硝胺化合物^[16]:



NO_x 主要来源于空气(车辆内燃机排放的尾气以及大气受光和紫外线照射而产生),补强填充剂(如炭黑)在制造和贮存过程中会吸收这类氮氧化物。经实测,次磺酰胺类促进剂中游离胺的质量分数为 0.006 5^[17]。

1.2.2 减小亚硝胺化合物生成量的措施

在橡胶制品加工工位(特别是硫化工位)加强通风措施虽可减小环境中亚硝胺化合物含量,但却很难达到 TRGS 552 法规要求。在胶料中加入亚硝胺抑制剂,如碱土金属氧化物、氢氧化物、抗坏血酸(维生素 C)、 α 或 β -生育酚(维生素 E)、单宁、二氨基二异氰酸锌等^[1,3-6]只是权宜之计,其仅能减小硫化期间亚硝胺化合物的生成量,使生产过程和硫化出的制品暂时符合环保要求,而制品在使用过程中其所含有的仲胺化合物最终还会转化成亚硝胺化合物而污染环境。使用非胺类硫化剂和促进剂,如过氧化物硫化剂和黄原酸盐类、二硫代磷酸盐类促进剂来减小亚硝胺化合物的生成量并不理想,因为过氧化物硫化体系在技术上有其局限性和不足,而黄原酸盐类和二硫代磷酸盐类促进剂则由于其使用特点而不能真正有效替代秋兰姆类和氨基甲酸盐类超促进剂。

含吗啉基的次磺酰胺类促进剂(如促进剂 NOBS 和 OTOS)会产生致癌的亚硝基吗啉,国外已不采用。北京橡胶工业研究设计院近年来对国外子午线轮胎的剖析和检测结果也证明了这一点。

非仲胺结构促进剂是产生亚硝胺化合物促进剂的最好替代品。

在现有伯胺结构的次磺酰胺类促进剂中,促进剂 CZ 和 NS 是促进剂 NOBS 最现实而有效的替代品。将促进剂 CZ 和 NS 与防焦剂 CTP 并用,其并用体系的硫化特性和硫化胶物理性能与促进剂 NOBS 相近^[18]。促进剂 AMZ(2-叔戊基苯并噻唑次磺酰胺)可以用性能相近的促进剂 NOBS 替代^[1]。据报道^[19],促进剂 OTTBS(N-氧二亚乙基硫代氨基甲酰-N'-叔丁基次磺酰胺)可以替代已有成熟应用技术的促进剂 OTOS(N-氧

二亚乙基硫代氨基甲酸酯-N'-二亚乙基次磺酰胺), 且不会生成稳定的亚硝基化合物;但实际上有 N-亚硝基吗啉生成, 因此不能断定促进剂 OTTBS 可以完全替代促进剂 OTOS。促进剂 TBSI(叔丁基-2-二苯并噻唑次磺酰亚胺)是替代促进剂 NOBS 和 DIBS 最有效的非仲胺型促进剂,其硫化特性及硫化胶物理性能与促进剂 NOBS 和 DIBS 相当, 而抗硫化返原性更好^[8]。另外, 促进剂 CBBS[N-环己基-双-(2-苯并噻唑)次磺酰胺]也是替代促进剂 NOBS 的一个新品种^[20]。

二硫代氨基甲酸盐类促进剂(如促进剂 EZ, BZ 和 PZ 等)和秋兰姆类促进剂(如促进剂 TMTD, TMTM 和 TETD 等)是非轮胎橡胶制品最常用的超促进剂, 要完全取代它们十分困难, 与它们硫化特性相当的非仲胺(伯胺和叔胺)类超促进剂尚未商业化, 目前只是开发出一些在化学结构上仍属于仲胺, 但仅产生少量亚硝胺化合物的

促进剂, 主要有促进剂 TBzTD(二硫化四苄基秋兰姆)^[19, 20], IT(二硫化四异丁基秋兰姆)^[6], IU(一硫化四异丁基秋兰姆)^[6], DBZ(即 DBEC, 二苄基二硫代氨基甲酸锌)^[1, 3]和 IZ(二异丁基二硫代氨基甲酸锌)^[3]。由于二苄胺不易挥发或二异丁胺支化结构的位阻作用, 使硫化时释放的少量游离胺与亚硝化剂的反应受到抑制, 因此这些促进剂产生的亚硝胺化合物量大大减小, 如表 2 所示^[9]。由表 2 可见, 促进剂 IT, IZ 和 IU 产生的亚硝胺化合物量大大小于促进剂 TMTD, 是促进剂 TMTD 产生量的 1/100~1/50, 同时促进剂 IT 和 IZ 的价格相对低于促进剂 TBzTD, 因此促进剂 IT 和 IZ 是促进剂 TMTD 和 EZ 等的较好替代品。

无吗啉基的硫给予体(如莱茵公司的二硫化-N, N'-二己内酰胺, 商品名 Rhenocure S)可以替代产生亚硝基吗啉的促进剂 DTDM 和 MDB^[3]。

表 2 不同硫化体系的 SBR/BR(并用比 65/35)硫化胶产生的亚硝胺化合物质量分数

项 目	试样号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
硫化体系组分用量/份								
硫黄	1.80	1.93	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
促进剂 CZ	1.05	0	1.05	0	1.05	0	1.05	0
促进剂 IU	0.25	1.00	0	0	0	0	0	0
促进剂 IZ	0	0	0.30	1.25	0	0	0	0
促进剂 IT	0	0	0	0	0.20	1.08	0	0
促进剂 TMTD	0	0	0	0	0	0	0.15	0.74
硫化胶中亚硝胺质量分数×10 ⁹								
亚硝基二异丁胺	0	2.0	0	0	0.6	1.9	0	0
亚硝基二甲胺	0	0	0	0	0	0	58	98

防焦剂 NA 本身是亚硝胺化合物——N-亚硝基二苯胺, 应该禁产和禁用。我国橡胶行业应用防焦剂 CTP 和其它防焦剂已有多, 积累了不少经验, 选用无毒或低毒防焦剂已不太困难。

1.3 乙烯基硫脲

据报道^[21], 促进剂 NA-22 的化学组成乙烯基硫脲有致肝癌之嫌。由于促进剂 NA-22 是 W 型 CR 必需的促进剂和氯化聚乙烯橡胶(CM)主要的硫化剂, 因此尽快开发出有效的替代品十分必要。作为 CR 用促进剂 NA-22 的替代品有 Robac 70(二甲基硫代氨基甲酸酯-2-咪唑叉硫酮)^[7], Vulkacit CRV(3-甲基噻唑烷硫酮-2)^[4],

R240(四氢-3, 5-二甲基-4-氢-1, 3, 5-氧杂二噻-4-硫酮)^[4], Vanox CPA(间苯二酸二甲基氯铵)^[4]和促进剂 CA(二苯基硫脲)^[4], 这些促进剂的毒性都比促进剂 NA-22 低, 然而限于价格和工艺特性原因, 尚未见大量工业化应用的报道。CM 的硫化体系主要有硫脲/硫黄体系和过氧化物/助交联剂体系, 因过氧化物无致癌之虞, 过氧化物/助交联剂体系广泛应用于连续化生产的 CM 电线电缆中。目前, 国内企业使用的硫脲类促进剂基本上是促进剂 NA-22, 国外使用硫脲类促进剂是毒性较低的促进剂 DETU(二乙基硫脲)。近几年, 国外已转向使用噻二唑硫化体系硫化 CM 制

品。

1.4 4-氨基联苯

无论是动物试验还是人类流行病学研究都充分证明, 4-氨基联苯是导致膀胱癌的有害物质^[22], IARC 将其列入致癌物质 1 组^[1]。防老剂 BLE 中含有微量的 4-氨基联苯, 为降低或避免其毒性, 防老剂 BLE 中的 4-氨基联苯质量分数应小于 1×10^{-6} ^[5]。

1.5 丙烯腈

丙烯腈是可能致癌的物质, IARC 将其列为致癌物质 2B 组。经过二十多年的观察发现, 丙烯腈可使肺癌和结肠癌的发生率增大 3 ~ 4 倍^[23]。意大利埃尼化工公司推出了环保型 NBR (牌号 Europrene N GRN), 其亚硝胺化合物的质量分数小于 1×10^{-9} , 可能产生亚硝胺化合物的物质质量分数小于 2×10^{-9} 。我国热法 NBR (兰州化学工业公司产品) 含有已被国外禁用的防老剂 D (质量分数不小于 0.01) 及可能有超标量的丙烯腈和亚硝胺化合物, 同时门尼粘度较高且波动较大, 在吉林化学工业公司和兰州化学工业公司已生产冷法 NBR 的情况下, 建议停止生产热法 NBR。

1.6 氧化镉

从 20 世纪 70 年代开始, NBR 的“镉镁硫化体系”被称为是制造耐 150 °C 热油胶料的优异耐热硫化体系, 至今不少刊物、书籍和资料仍在介绍该硫化体系。在镉镁硫化体系中, 氧化镉是一种属于 2A 组的致癌物质, 可使人患前列腺癌^[23]和肾癌^[24], 建议停止使用镉镁硫化体系。

1.7 石棉

石棉致癌是众所周知的。IARC 将石棉列入致癌物质 1 组。有充分的事实证明, 石棉可使人患肺癌、胸膜间和腹膜间皮瘤、胃肠道癌及喉癌^[25]。目前, 我国还在生产石棉橡胶密封件和含石棉的摩擦制品 (如刹车片)。国内一些企业 (如萧山密封件厂) 生产的柔性石墨密封件以及国外生产的纤维化聚四氟乙烯密封垫片已完全取代并优于传统的石棉橡胶密封件。以合成树脂、橡胶、石墨、金属或非金属纤维为主要原材料生产半金属基 (或非金属基) 非石棉摩擦材料是发展的必然

趋势^[26]。

1.8 苯

人类流行病学研究报告充分证明, 苯可能导致白血病, 大量病例是急性非淋巴细胞性白血病^[27]。国内媒体对鞋厂工人苯中毒事件常有披露。我们应加强使用苯工作场所的通风和工人劳动保护, 大力开发和推广无苯、低毒或水基鞋用粘合剂。

限于资料及笔者的医学知识, 本文涉及的可能致癌的橡胶原材料并不全面, 且缺乏最新素材, 因此以上的讨论和建议仅为个人观点, 提出的目的是引起我国同行对环保问题的关注。橡胶行业的环保问题与新近发生的二噁英和 PPA 事件一样值得我们深思。

2 适用于 R134a 的橡胶制品

1988 年 6 月在蒙特利尔举行的第 2 次缔约国会议决定全面废止破坏臭氧层物质的生产和使用。氟氯烃制冷剂生产的废止计划是: 以 1985 的氟氯烃制冷剂产量为基准, 1995、1997 和 2000 年分别减小 50%、75% 和 100%。1992 年 11 月在哥本哈根举行的第 4 次缔约国会议决定将禁止使用氟利昂的日期提前到 1996 年 1 月 1 日, 中国政府决定在 2000 年前全部停止使用氟利昂。

在明令禁止使用的氟利昂制冷剂中, 与橡胶制品有密切关系的是氟利昂 12 (R12), 它主要用作空调器 (特别是汽车空调器) 制冷剂。汽车空调器使用的橡胶制品有软管及压缩机内的 O 形圈、油封、垫片等密封制品。取代 R12 的制冷剂是 R134a, 俗称“无氟制冷剂”, 但这种名称有误导之虞。实际上, 与 R12 相比, R134a 并非无氟而是无氯。R12 是二氟二氯甲烷 (CCl_2F_2), 而 R134a 则是 1, 1, 1, 2-四氟乙烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$)。同时, 这两种制冷剂中所用的冷冻机油不同, R12 为矿物油 (石蜡油), R134a 为 PAG 油 (聚亚烷基二醇油)^[28, 29]。

R134a 的优点是^[30]: 制冷效果高于 R12; 臭氧破坏指数为 0 (在大气中存在时间短, 不破坏大气臭氧层), 而 R12 的臭氧破坏指数为 1。

根据文献 [31 ~ 33], 笔者整理出各种橡胶对 R134a/PAG 油及 R12/石蜡油系统耐受性能数

据, 见表 3。综合表 3 数据得出, 适用于 R134a/PAG 油系统的橡胶有: EPDM, CM, CSM, ECO 和 IIR 等。

2.1 密封件

日本油封工业公司开发出适用于 134a/PAG 油系统的 EPDM 密封件胶料^[31]。与过去适用于 R12 的 HNBR 胶料相比, 新开发的适用于 R134a 的 EPDM 胶料耐热性和高温压缩永久变形性能大大改善, 见表 4。与一般用 EPDM 胶料相比, 这

种专用 EPDM 胶料在配方设计上主要有以下特点: ①优化设计 EPDM 中第三单体的量和过氧化物用量; ②取消加工助剂和软化剂; ③选用耐热型防老剂。将专用 EPDM 胶料制得的 O 形圈装在空调器压缩机上进行实际使用试验, 取得令人满意的结果, 且使用后拆下的 O 形圈仍保持良好的外观。

德国拜耳公司称, 其生产的牌号为 XNO15C 的 HNBR 耐 R134a 的性能最优。

表 3 橡胶对两种致冷系统介质的适应性

橡 胶	新致冷系统							旧致冷系统						
	R134a				PAG 油			R12				石蜡油		
	ΔV / %	PR	起泡 状态	可否 使用	ΔV / %	ΔE / %	可否 使用	ΔV / %	PR	起泡 状态	可否 使用	ΔV / %	ΔE / %	使用 可否
NBR	+7.3 (+11.0)	— (45.0)	少	Δ	-3.9 (+17.0)	-53.0	Δ	+1.6 (+4.0)	— (25.0)	无	0	-4.5 (+4.0)	-57.0	Δ
HNBR	+7.0	33.7	少	Δ	-4.4	-4.4	0	+1.7	14.3	无	0	-7.3	-12.0	0
CR	-0.1 (+2.0)	— (18.0)	无	0	-0.6 (+3.0)	-32.0	0	+6.6 (+9.0)	— (90.0)	中	Δ	-0.5	-54.0	Δ
EPDM	+1.8	24.8	无	0	+2.8	-9.0	0	+29.5	511.0	中	×	+180.8	-44.0	×
IIR	+5.0	—	无	—	—	—	—	+27.0	—	多	—	—	—	—
CM	+0.8	8.7	无	0	+1.9	-16.0	—	+4.2	38.2	无	0	+16.2	-19.0	Δ
CSM	+1.1	—	无	—	—	—	—	+11.0	—	多	—	—	—	—
ECO	+2.0	—	无	—	—	—	—	+1.5	—	多	—	—	—	—
ACM	+19.0	—	多	—	—	—	—	+11.5	—	多	—	—	—	—
FKM														
26 型	+70.0	—	多	×	+1.5	+1.0	0	+12.4	—	多	×	+0.1	+1.0	0
246 型	+66.0	—	多	—	—	—	—	+23.5	—	多	—	—	—	—
TP 型	+60.0	—	多	—	—	—	—	+60.0	—	多	—	—	—	—
VMQ	+12.0	990.0	无	×	+0.2	+9.0	0	+70.7	5710.0	无	×	+5.7	+4	0

注: (1) ΔV 和 ΔE 分别为体积变化率和扯断伸长率变化率, 浸渍条件: R134a 和 R12 25℃×24 h, PAG 油和石蜡油 150℃×70 h; 括号内数据浸渍条件为 40℃×24 h。(2)PR 为蒸汽渗透速率, 单位为 $\text{mg}\cdot\text{mm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 试验温度为 70℃, 括号内为 80℃。(3) Δ 为较差, 0 为可, × 为不可, — 为无数据。(5)HNBR, CSM, ECO, ACM, FKM 和 VMQ 分别为氢化丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、二元共聚型氯醚橡胶、聚丙烯酸酯橡胶、氟橡胶和甲基乙烯基硅橡胶。(5)括号内数据引自文献[33], 其余引自文献[31], 但两文献中的胶料配方不同。

表 4 R134a 和 R12 用胶料性能对比

项 目	R134a 用 EPDM 专用胶料			R12 用 HNBR 胶料		
邵尔 A 型硬度/度	73			73		
拉伸强度/MPa	16.0			24.0		
扯断伸长率/%	270			260		
热空气老化时间(150℃)/h	70	140	280	70	140	280
邵尔 A 型硬度变化/度	+1	+3	+3	+7	+3	+16
拉伸强度变化率/%	-5	-8	-2	+9	-32	+7
扯断伸长率变化率/%	-1	-5	-2	-22	+16	-58
压缩永久变形试验时间(150℃)/h	70	140	280	70	140	280
压缩永久变形/%	26	67	76	34	56	94

空调器压缩机外露骨架油封和密封垫片也可使用专用 EPDM 胶料,但要注意两个问题:①由于 R134a/PAG 油系统中含有微量水,因此金属骨架要进行化学防锈处理;②使用耐水性好的和粘合强度高的改性硅烷偶联剂型粘合剂。

EPDM 不耐矿物油,不适用于 R12/石蜡油系统密封件胶料。另外,在新旧两种致冷介质表面作颜色交叉使用的过渡期间易混装 NBR 和 HNBR 密封件,因此有人建议在 NBR 和 HNBR 密封件标识,以避免误装而影响密封件使用寿命。

2.2 空调器软管

传统的 NBR 空调器软管不能适应 R134a。从减小致冷剂渗透率出发,可采用 CSM, ECO, CR 和 HNBR 等作胶管主体材料^[33~35]。进一步研究表明,汽车橡胶/树脂复合软管对 134a 的适应性较佳。美国的固特异,日本的横滨、普利司通,德国的拜耳均开发出具有自己特色的胶管产品,这已引起我国胶管行业的关注。

新型 R134a 空调器软管的复合结构组成为:

①薄壁树脂内衬层:尼龙/树脂共混物(例如尼龙 6+改性聚烯烃+尼龙 12)内衬层。尼龙/树脂共混物内衬层有以下优点:R134a 的渗透率小(仅为传统软管对 R12 渗透率的 1/5~1/4),耐热性和耐 R134a/PAG 油混合液性好,易加工成型。②粘合层:加甲基氧基蜜胺、六亚甲基四胺等粘合剂的胶层,使内衬层与内层胶粘合。③内层胶:耐热性、耐寒性、耐 PAG 油性好及渗透性小的 IIR 胶层。④增强层:聚酯纤维层。⑤中层胶:聚氨酯粘合剂层,使聚酯与外层胶粘合。⑥外层胶:要求耐臭氧性和耐热性优异,可用 EPDM, CSM, CIIR, CM 及 HNBR 作主体材料。要进一步了解新型空调器软管的详情可参阅文献[36, 37]。

国内一些汽车和冰箱已开始使用 R134a,所用的软管多为进口产品。我们必须面对致冷剂由 R12 改为 R134a 的现实,争取早日全面实现 R134a 致冷软管的国产化。据报道^[38],南京 7425 厂(汽车空调器软管定点生产厂)使用氯醚橡胶制作 R12/冷冻机油致冷系统软管,这种软管是否适应新型 R134a/PAG 油系统还需要进一步试验和验证。

3 降低燃油渗漏和减少大气污染

随着汽车数量的急剧增长,汽车的有害排放物也随之增多,限制尾气排放、减少大气污染已成为我国城市环保的一个重大课题。目前,采取的环保措施有:①采用催化净化器减少排放气体中氧化氮和一氧化碳的含量,但这使发动机周围的温度显著提高,因而传统的 NBR 密封件和胶管等已不适用,用耐热性、耐油性好的橡胶,如 FKM、ACM、氯醚橡胶、CSM、CM 和 HNBR 等制作发动机周围的橡胶制品已成为当务之急。②禁用含铅汽油,改用高芳烃无铅汽油。众所周知,含铅汽油是以添加四乙基铅为基料的抗爆剂来提高汽油辛烷值(汽油在燃烧时不发生爆震现象)和发动机热转化率的,而高芳烃无铅汽油是以增大芳烃含量和添加氧化化合物(如醇和醚)来达到抗爆震和替代部分燃油目的的。但高芳烃无铅汽油对橡胶的腐蚀性大,因而橡胶件易破坏而致使燃油泄漏。③减小烃的排放量以降低烃对大气的污染。烃的排放是由输油管和管接头中燃油泄漏造成的。可以看出,降低汽车燃油的渗漏是减少大气污染的有效措施之一。

在传统燃油胶管中,内层胶的主体材料是 NBR,外层胶的主体材料是 CR。由于高芳烃无铅汽油会抽提 CR 中的抗臭氧剂,导致胶管早期损坏,因而应采用 CSM, CM 和 ECO 取代 CR 作燃油胶管外层胶的主体材料。对高芳烃无铅汽油和掺醇汽油抗耐性最好和渗透率最小的橡胶是 FKM,其对高芳烃燃油的渗透率仅为 NBR 的 0.6%^[39],但是 FKM 价格昂贵。表 5 是几种橡胶对高芳烃无铅汽油和掺醇汽油的抗耐性试验结果^[40]。从表 5 看出, NBR(丙烯腈质量分数 0.39~0.45)、NBR/PVC(共混比 70/30, NBR 丙烯腈质量分数约为 0.4)共混胶及均聚型氯醚橡胶(CO)对高芳无铅汽油和掺醇汽油的抗耐性好、渗透率小,用于输油胶管内层胶对防止燃油渗漏有很好的作用。ECO 对掺醇汽油不适用,渗透率比较大。

北京橡胶工业研究设计院研究认为^[41, 42],用于低甲醇比掺醇汽油的胶管用 NBR/PVC(共混比 70/30, NBR 丙烯腈质量分数为 0.40)共混胶作主体材料,用于高甲醇比掺醇汽油的胶管用

表 5 橡胶对高芳无铅汽油和掺醇燃油的抗耐性

项 目	NB				NBR/PVC(共混比 70/30)			氯醚橡胶	
	AN28	AN33	AN39	AN45	AN28	AN33	AN39	CO	ECO
邵尔 A 型硬度/度	68	67	69	71	83	82	83	75	74
拉伸强度/MPa	16.6	17.8	17.5	18.5	17.9	18.5	17.5	12.3	11.3
扯断伸长率/%	340	390	395	390	265	295	300	200	230
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	50	59	58	66	66	77	—	—
压缩永久变形(125℃×70 h)/%	34	36	42	39	66	69	69	43	55
低温性能(TR-10)/℃	-32	-28	-22	-15	-16	-14	-10	-31	-46
室温×70 h 燃油 C 浸泡后									
邵尔 A 型硬度变化/度	-17	-16	-15	-15	-21	-19	-18	—	—
拉伸强度变化率/%	-56	-53	-43	-42	-40	-38	-39	—	—
扯断伸长率变化率/%	-54	-55	-42	-37	-32	-32	-22	—	—
体积变化率/%	+69	+48	+36	+32	+48	+38	+34	—	—
室温×70 h 燃油 M15 浸泡后									
邵尔 A 型硬度变化/度	-21	-20	-13	-20	-24	-23	-23	—	—
拉伸强度变化率/%	-66	-70	-62	-58	-53	-57	-52	—	—
扯断伸长率变化率/%	-68	-70	-64	-56	-46	-54	-48	—	—
体积变化率/%	+107	+86	+71	+58	+70	+61	+54	—	—
蒸汽渗透率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)									
燃油 C	44.0	19.0	10.0	4.5	21.0	12.5	6.5	7.0	10.5
M15	80.0	60.5	43.5	33.0	43.5	33.5	24.0	18.0	57.0

注: 1)AN28, AN33, AN39 和 AN45 分别表示 NBR 丙烯腈质量分数为 0.28, 0.33, 0.39 和 0.45。2)试验介质组成和模拟油品为: 燃油 C 的异辛烷和甲苯体积分数均为 0.50, 模拟高芳烃汽油; 燃油 M15 的异辛烷、甲苯和甲醇体积分数分别为 0.42, 0.42 和 0.15, 模拟掺醇氧化汽油(欧洲试验燃油)。

FKM 作主体材料。丙烯腈含量高的 NBR 和 NBR/PVC 共混胶胶管耐寒性差,但并不影响它们的使用,因为胶管通常都是被燃油浸润的,而燃油实际上是 NBR 优异的增塑剂^[39]。研究认为^[43],采用 NBR/PVC/CO(共混比 70/30/20, NBR 丙烯腈质量分数为 0.34)共混胶制造燃油胶管,因加入软化型氯醚橡胶 CO 而克服了 NBR 和 PVC 易热老化(硬化)的缺点:如在 100℃×14 d 老化后, NBR/PVC 共混胶硬度增大 15 度,而 NBR/PVC/CO 共混胶硬度增大 5 度。该研究虽然没有掺醇汽油和高芳烃无铅汽油的渗透率数据,但从表 5 可以看出,CO 耐燃油 C 和 M15 的渗透性好,因此 NBR/PVC/CO 共混胶对降低胶管渗漏性有很好的作用。

为了进一步减小燃油的渗漏率以及避免燃油喷射(使温度升高)产生的酸性气体对胶管内壁的破坏作用,可在燃油胶管内层衬贴一层薄膜作隔离层,如在 NBR 内层胶上衬贴一层尼龙 6 薄膜,使胶管的燃油渗透率减小 90%,为 0.004 mL·cm⁻²·(24 h)⁻¹^[35]。有一种胶管以 FKM 薄

膜为内衬层,以 CSM, ECO 或 NBR 为外层胶,其渗透率可减小至 25 g·cm⁻²·(24 h)⁻¹^[39]。也可将塑料工业的多层复合结构用在耐燃油渗漏胶管设计上,如用两层低成本的橡胶夹一层塑料(如聚酰胺、聚四氟乙烯和聚对苯二酸丁二醇酯等)薄膜,以减小燃油的渗漏率。实践证明,这些方案对降低燃油渗漏的确有效,但胶管的复合挤出和粘合技术有相当的难度。

4 结语

解决橡胶制品的致癌问题以及用新材料和新结构的橡胶制品来适应新型致冷剂 R134a 及减少汽车排放污染物,是当前我国橡胶制品行业重要的课题,更是努力的方向。

参考文献:

[1] 樊玉峰. 橡胶硫化促进剂引起亚硝胺问题及其对策[J]. 橡胶工业 1993, 40(8): 499-501.
[2] Althouse R. 化学物质与人类癌症[M]. 王汝宽译. 北京: 人民卫生出版社, 1983.
[3] EriChem Elastomeri Technical Report; Nitrosamine[R].
[4] 张泗文. 国外氯丁胶应用配方的新发展[J]. 橡胶工业, 1984,

- 32(12): 42-46.
- [5] 钟开文. 食品用和医用橡胶材料的选择[J]. 橡胶工业, 1996, 43(1): 53-56.
 - [6] Ferradino A, Zukowski R. 低亚硝胺的经济型促进剂[J]. 李花婷译. 橡胶工业, 1998, 45(3): 153-157.
 - [7] 刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 698.
 - [8] 蒲启君. 现代橡胶助剂的开发[J]. 橡胶工业, 1999, 46(2): 104-110.
 - [9] 蒲启君. 中国橡胶助剂的过去、现在与将来[J]. 橡胶工业, 2001, 48(1): 53-58.
 - [10] IARC. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans; 16 集[C]. Lyon, France; IARC, 1978. 325-341.
 - [11] 杨金路, 李玉林. 橡胶防老剂 D 中 β -萘胺的气相色谱分析[J]. 橡胶工业, 1987, 34(2): 39-41.
 - [12] 蒲启君. 我国橡胶助剂的现状与问题[J]. 橡胶工业, 2000, 47(1): 40-45.
 - [13] IARC. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans; 4 集[C]. Lyon, France; IARC, 1974. 97-111.
 - [14] 李明东, 余传文. 中国橡胶助剂工业近况[J]. 橡胶工业, 1994, 41(2): 109-114.
 - [15] 许春华. 加速推动我国橡胶助剂工业的技术进步[J]. 橡胶工业, 2000, 47(5): 292-296.
 - [16] Bruce Davies. Sidestepping nitrosamines[J]. European Rubber Journal, 1989, 171(5): 22.
 - [17] 王文哲, 安焕雪, 苏江滨. 次磺酰胺类促进剂中游离胺的测定[J]. 橡胶工业, 1993, 40(11): 676-677.
 - [18] Davies K M, Lloyd D G, Orband A. The impact of N-nitrosamine regulations on sulphenamide selection [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe 1989, 42(2): 120.
 - [19] Charser D W. A new thiocarbonyl sulferamide accelerator[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1989, 42(1): 31.
 - [20] Thomas L J. Tetra benzylthiuram disulfide and N-cyclohexyl-bis-(2-benzothiazole) sulfenamide as alternative accelerators to reduce the generation of hazardous nitrosamines[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65(1): 267.
 - [21] IARC. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans; 7 集[C]. Lyon, France; IARC, 1978. 45.
 - [22] Melamed M R. Diagnostic cytology of urinary track carcinoma [J]. European Journal Cancer, 1972, 8: 287-292.
 - [23] Kjellström T, Friberg L, Rahnster B. Mortality and cancer morbidity among cadmium-exposed workers—a preliminary report [J]. Environ Health Perspect, 1979, 28: 199-244.
 - [24] Kolonel L N. Association of cadmium with renal cancer [J]. Cancer, 1976, 37: 1 782-1 789.
 - [25] IARC. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans; 14 集[C]. Lyon, France; IARC, 1977. 14-106.
 - [26] 李绍忠. 现代汽车用非石棉摩擦材料的进展[J]. 新材料产业, 2000(1): 48-52.
 - [27] Aksoy M, Erdem S, Digol G. Leukemia in shoe-workers exposed chronically to benzene[J]. Blood, 1974, 44: 837-847.
 - [28] Bateman D J. Current development status of HFC-134a for automotive air conditioning [R]. SAE Technical Paper Series 900 213.
 - [29] Kazuo Hayashi, Tsunenari Adachi. Automotive air conditioning system performance with HFC-134a[R]. SAE Technical Series 900 214.
 - [30] Trexler H E. Resistance of polymer to permeation by air conditioning refrigerants and water[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1983, 56(1): 105-112.
 - [31] 平松二三男, 江口力人, 工藤正嗣. フロンR134a 用材料の開発[J]. 日本ゴム協会誌, 1991, 64(3): 161-167.
 - [32] Vora R G. Resistance of elastomer to refrigerant HFC-134a and its lubricants[A]. The 145rd Meeting of the Rubber Division, ACS, Denver; 1993 18-21.
 - [33] EniChem Elastomeri Technical Report; Air conditioning hoses [R].
 - [34] 李兆云. 新型液压软管设计[J]. 橡胶工业, 1992, 39(11): 174-177.
 - [35] 范仁德. 胶管生产技术现状与发展趋势[J]. 橡胶工业, 1994, 41(8): 494-498.
 - [36] 旋力伟, 赵 昭, 杨承璋, 等. 汽车空调橡胶树脂复合软管[J]. 橡胶工业, 1996, 43(11): 671-674.
 - [37] 王淑丽, 洪 锦, 张国滨. 耐新型制冷空调软管[J]. 特种橡胶制品, 1996, 17(3): 29-32.
 - [38] 陈根度. 汽车空调软管组件通过鉴定[J]. 特种橡胶制品, 1987(5): 28.
 - [39] Vora R, Dunn J R. 满足不断变化的环境要求的汽车输油管的发展[J]. 涂学忠译. 橡胶工业, 1995, 42(3): 175-182.
 - [40] EniChem Elastomeri Technical Report; Fuel permeability of Europrene® N and N OZO compounds[R].
 - [41] 张基明, 庞秀艳. 橡胶在甲醇汽油混合燃料中溶胀程度的研究[J]. 橡胶工业, 1992, 39(9): 542-546.
 - [42] 张基明, 庞秀艳. PVC 改性 NBR 在甲醇汽油混合燃料中溶胀程度的研究[J]. 橡胶工业, 1995, 42(3): 137-139.
 - [43] 郑精益, 蔡宝瑜. NBR/PVC/CO 耐油胶管的研制[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(5): 37-40.

收稿日期: 2001-07-29