

特种橡胶的一些技术发展^{*}

谢忠麟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 对部分特种橡胶的一些技术进展进行了评述。这些橡胶包括氢化丁腈橡胶、NBR/PVC 共混物、易加工型 CR、耐寒 CR、粉末型 CR/ 甲基丙烯酸甲酯接枝橡胶、茂金属催化 EPDM、EPDM/ 硅橡胶共混物、低压缩永久变形氟橡胶、氟橡胶/ 聚丙烯酸酯橡胶并用胶、四丙氟橡胶/ EPDM 并用胶、高抗撕硅橡胶、不用二段硫化的硅橡胶以及氯化聚乙烯等。

关键词: NBR; CR; EPDM; 氟橡胶; 硅橡胶; 氯化聚乙烯; 共混物

中图分类号: T Q333 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)03-0145-10

近年来, 特种橡胶的生产技术和应用取得了较大发展, 由于品种繁多, 在此只对部分特种橡胶进行介绍。

1 NBR

1.1 氢化丁腈橡胶(HNBR)

HNBR 是将乳聚丁腈溶液在催化和高压下加氢而成, 它是 80 年代中期进行开发并投入批量生产的。目前只有日本瑞翁公司和德国拜耳公司生产, 且产量不大(全世界每年约几千吨), 但价格很高(约 36 美元 $\cdot$ kg⁻¹)。价格如此昂贵的橡胶却很引人注目, 关键在于通过加氢使 NBR 主链的双键饱和或大部分饱和, 而侧链上的氰基却保留, 从而赋予它一系列突出的性能^[1,2]: ①优异的耐热性能。过氧化物硫化胶在 160℃ 的温度下可以连续使用 1 000 h 以上, 而 NBR 在 150℃ 下已失去连续使用的价值。②优异的耐油性。HNBR 的耐燃料油和耐掺醇燃油性能均大大优于 NBR 和 NBR/PVC 共混物。另外, 对于含有促进橡胶老化组分的润滑油, 其性能大大优于 NBR

和聚丙烯酸酯橡胶。③耐寒性能优于 NBR。HNBR 的脆性温度比 NBR 低 5~7℃(在相同的体积变化率下)。④突出的耐臭氧老化性能。HNBR 在静态条件[50 $\times$ 10⁻⁸(臭氧质量分数)/20%(拉伸)/40℃]下试验 456 h 不龟裂, 而 NBR 只几小时便出现裂纹。⑤强度高。HNBR 硫化胶的拉伸强度可达 30 MPa 以上, 特殊改性品种可达 60 MPa。⑥耐磨性能优异。按阿克隆磨耗量比较, HNBR 的耐磨性是 NBR 的 1.8 倍。⑦对多种介质(如热水、酸、碱、醇等)的抗耐性好。⑧耐硫化氢性, 这是 HNBR 的特殊优点。

利用以上特点, HNBR 目前主要用于以下几个方面。

(1)HNBR 在汽车燃油系统上广泛采用, 其耐劣化燃油和耐臭氧性均比 NBR 好得多, 综合成本比氟橡胶(FKM)低。

(2)美国、日本、欧洲各大汽车公司几乎都采用 HNBR 作同步带。随着汽车的发展, 发动机周围温度大大升高, CR 已不适应, 而 HNBR 的耐热温度比 CR 高 30℃, 而且强度高、耐磨性好、耐臭氧, 更由于它的动态模量随温度的变化小, 在较大的温度范围内可保证准确地传递动力, 用它制造的同步带的寿命几乎与发动机寿命相同。

(3)各种苛刻条件下使用的输油胶管和密封件。

^{*} 本文系在《'99 全国橡胶信息会议》上作的报告, 发表时略有增删。

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。

(4)油井用橡胶件,如封隔器、钻头铤子护套、密封件等。随着钻井深度增大,对耐温和耐油性的要求也越来越高,HNBR 具有优良的耐硫化氢性能,而普通 NBR 则不耐硫化氢(见表 1)^[3]。因此对于硫化氢含量较高的油田,所用的胶件应采用 HNBR。

我国的研究工作很快跟上世界步伐,1998 年吉林化工研究院已开发成功 HNBR,据称,其各项性能均已达到日本瑞翁公司生产的 Zetpol 2020 的水平(见表 2)^[4]。

表 1 NBR 与 HNBR 耐硫化氢性能的比较

项 目	NBR	HNBR
邵尔 A 型硬度/度	69	76
拉伸强度/MPa	14.2	23.3
扯断伸长率/%	488	364
耐硫化氢性能(0.5 MPa/150℃×24 h)		
邵尔 A 型硬度/度	90	79
邵尔 A 型硬度变化/度	+21	+3
拉伸强度/MPa	2.5	27.5
拉伸强度保持率/%	17.6	118
扯断伸长率/%	91	186
扯断伸长率保持率/%	18.6	51.5

表 2 国产与日本 HNBR 物理性能对比

项 目	HNBR		NBR
	吉化	日本	
邵尔 A 型硬度/度	62	62	—
拉伸强度/MPa	17.3	15.09	9.41
扯断伸长率/%	570	805	305
热老化性能(150℃×70 h)			
拉伸强度保持率/%	87.3	95.4	52.1
扯断伸长率保持率/%	78.4	62.1	35.1
耐油性(1#油,23℃×70 h)			
拉伸强度保持率/%	109	98.1	61.4
扯断伸长率保持率/%	100	83.6	75.4

1.2 NBR/PVC 共混物

在众多橡塑共混物中,以 NBR/PVC 的生命力最强和最持久。迄今为止,NBR/PVC 共混物是国外工业化生产量最大的橡塑共混物。它可采用乳液共沉和机械共混两种方法进行生产,其中以乳液共沉法为主。80 年代,兰州化学工业公司曾生产过乳液共沉和机械共混 NBR/PVC 共混物,由于诸多原因,尚未形成工业化生产,目前国内仍使用进口 NBR/PVC 或

各厂自行进行机械共混。进口 NBR/PVC 共混物主要有台湾南帝公司生产的 1203 和 1203M 70、日本合成橡胶公司生产的 NV72 和 NV73 等。国内各厂自行共混的 NBR/PVC 共混物在质量上与进口乳液共沉物有相当大的差别。

NBR/PVC 共混物主要用于纺织配件(如纺织皮圈等)和电缆护套,国内已应用多年,资料多有介绍,在此不再赘述。

下面介绍 NBR/PVC 共混物的两个新技术动向。

(1)耐掺醇汽油橡胶

近年来,许多国家都在进行汽车代用燃料的研究,其中甲醇(或乙醇)汽油是最成功的一种,主要效果是节约燃料和减轻环境污染。这种燃料在国外被称为“Gasohol”,甲醇和汽油可以任意比例配制,我国已有研制品。

我院通过试验发现,对于高醇比的汽油,NBR 的抗耐性比 FKM 好,而对于低醇比的汽油,以 FKM 为最佳,但 NBR/PVC 共混物对两者均有优良的抗耐性,这一试验结果可以为使用掺醇汽油的橡胶件(特别是汽车用输油胶管)提供参考。表 3 是我们的部分试验数据^[5]。

表 3 硫化胶对掺醇汽油的抗耐性*

项 目	1#燃油(高醇比)		2#燃油(低醇比)	
	$\Delta m/\%$	$\Delta V/\%$	$\Delta m/\%$	$\Delta V/\%$
FKM246	12.8	30.4	2.7	6.8
FKM26	56.2	131.2	2.7	6.4
NBR26	11.0	20.3	28.3	46.0
NBR40	11.0	20.3	12.3	20.4
NBR/PVC(共混比 70/30)				
NBR26/PVC	-1.9	2.3	-3.8	0.2
NBR40/PVC	-3.8	0.2	4.3	11.1

注: * 掺醇比(体积)—1#燃油: 甲醇 90%、汽油 10%, 2#燃油: 甲醇 10%、汽油 85%、助溶剂 5%; Δm —质量变化率; ΔV —体积变化率。

(2)燃油加油胶管

汽车用燃油加油胶管(燃油导管)最早是用铜管,以后改用 NBR(内管)/CR(外管)复合胶管,后又发展为 NBR(内管)/氯磺化聚乙烯(外管)复合胶管,以解决耐油、耐臭氧、阻燃和-40℃的耐寒性。这种复合胶管加工比较复杂(两

次挤出或复合挤出), 且存在界面粘合、燃油渗出率难以保证的问题。新近的发展是使用 NBR/PVC(共混比 70/30)整体的胶管, 一次挤出成型, 用这种胶料制造的胶管, 其各项性能均达到技术要求, 具有优异的耐臭氧性[成品弯曲成环状, 在 80×10^{-8} (臭氧质量分数)/ $40\text{ }^{\circ}\text{C}\times 70\text{ h}$ 试验条件下不龟裂]、耐油性[耐燃油 B: 异辛烷/甲苯(配比 70/30), 在室温 $\times 48\text{ h}$ 下, 体积变化率为 $+17\%$, 指标为小于 $+25\%$]和阻燃性(自熄时间为 6 s , 指标为小于 60 s), 耐寒性也较好(在未浸油和室温 $\times 48\text{ h}$ 浸燃油 B 后的脆性温度均合格, 为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不脆断)。

2 CR

2.1 易加工型 CR

易加工型 CR 是国外近年来发展的一种性能优良的新型 CR, 如美国杜邦公司的 Neoprene TW 和日本电化公司的 Denka Chloroprene EM-40。我国山西云岗有机化工集团公司(原山西省化工厂)研制成功易加工型 CR, 牌号为 CR230-EP^[7~9]。

易加工型 CR 是由凝胶型 CR 与溶胶型 CR 乳液共混而成, 凝胶型 CR 是在制造 CR 胶乳时加入一定量的交联剂, 使 CR 产生交联, 形成预凝胶体^[10 11]。

由于凝胶的存在, 使易加工型 CR 具有以下特性: (1)胶料混炼快, 混炼过程生热小, 不粘

辊; (2)挤出和压延速度比 CR230 快 50% , 挤出口型膨胀率和轧炼收缩率低; (3)挤出产品表面光滑; (4)硫化时模内流动性好。

这种新型 CR 已在电线电缆及胶管、胶带中试用, 效果很好。

2.2 耐寒 CR

CR 分子内聚力较大, 限制了分子的热运动, 特别是在低温下, 热运动更加困难, 产生结晶, 在拉伸变形后难以恢复原状, 失去了弹性, 甚至脆断, 因此耐寒性不好。虽然可以通过添加增塑剂来提高其耐寒性, 但在使用中, 特别是在温度较高的条件下使用, 增塑剂迁移或抽出后, 仍表现出较差的耐寒性。

国外典型的耐寒 CR 有美国杜邦公司和日本昭和电工-杜邦公司的 Neoprene WRT 和 Neoprene WXJ、日本电化公司的 Denka Chloroprene S40V 等。我国近几年研制和试生产的 DCR-213 也是一种很好的耐寒 CR, 适用于耐寒制品。

DCR-213 是氯丁二烯与二氯丁二烯共聚物, 由于在聚氯丁二烯分子链上引入 2, 3-二氯丁二烯 1, 3 单元, 破坏了聚氯丁二烯的规整性, 显示出优良的抗结晶性能, 它在低温下的硬度增大值明显低于 LDJ-120 和 LDJ-230, 其各项性能均与美国 Neoprene WRT 相近。表 4 列出了我们的试验结果。

表 4 几种国产 CR 在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下停放的硬度变化

项 目	停放时间/ d								
	0	2	4	6	8	10	12	14	30
DC R-213									
邵尔 A 型硬度	50	56	53	56	56	57	58	59	59
变化值	0	+ 6	+ 3	+ 6	+ 6	+ 7	+ 8	+ 9	+ 9
LDJ-120									
邵尔 A 型硬度	50	58	67	78	85	87	87	88	88
变化值	0	+ 8	+ 17	+ 28	+ 35	+ 37	+ 37	+ 37	+ 38
LDJ-230									
邵尔 A 型硬度	50	70	87	89	90	90	90	90	90
变化值	0	+ 20	+ 37	+ 39	+ 40	+ 40	+ 40	+ 40	+ 40

2.3 粉末型 CR/甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝橡胶^[12]

CR/MMA 接枝橡胶是目前国内广泛应用

的胶粘剂和处理剂。在制鞋工业中粘合软质 PVC 人造革和橡塑共混材料时, 由于热力学相容性差, 致使界面粘合力差, 粘合强度低。采用

溶液接枝聚合法, 将 MMA 接枝到 CR 主链上, 以改进其相容性, 提高粘合强度。但溶液接枝法会造成 CR 降解, 体系粘合强度下降, 贮存过程中粘合强度发生变化, 质量不够稳定, 运输不便等缺点。

国内已研制成功粉末型 CR/MMA 接枝胶, 其制造方法是: 首先用低温聚合制备快结晶型种子 CR 胶乳, 再加入 MMA 和引发剂, 升温进行接枝聚合反应, 所得的接枝胶乳用喷雾干燥法制得粉末型 CR/MMA 接枝干胶。

粉末型接枝干胶具有溶解速度快的特点, 贮存 2 年后溶解性不下降, 而且运输方便, 因不含溶剂, 没有危险。用户可根据需要, 用甲苯溶解制成固体含量不同的胶液。粘合软质 PVC 人造革时, 粘合强度大于 $2 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

2.4 遇水膨胀橡胶

在橡胶中加入吸水树脂, 可以制得遇水膨胀橡胶, 分为硫化型和非硫化型(腻子型)。由于 CR 在水中长期浸泡, 不会发生霉变, 而且本身的生胶强度较高。因此国内外多采用 CR 作遇水膨胀橡胶的基材。

我国生产遇水膨胀橡胶已有十几年的历史, 一般采用 CR 与专用聚氨酯弹性体并用, 已在隧道工程中得到应用^[13]。但目前与国外先进产品相比, 国产品还有较大差距, 主要是膨胀速度慢(国外有些产品浸水 1 h 后即有明显效果, 而国产品常常需要 24 h 或更长时间); 溶出性大(国外产品反复干-湿-干几个周期, 体积变化率相当小); 采用间断性模压法生产(国外多采用复合挤出-连续硫化)等。

为了改进上述缺点, 近几年国内有关单位对吸水树脂的品种、指标以及硫化胶配方等进行了一些研究。

2.5 水基 CR 粘合剂

国内制鞋工业大量使用溶剂型 CR 粘合剂, 由于含有大量的“三苯”(苯、甲苯或二甲苯), 严重污染环境, 危害工人身体健康, 且存在爆炸和火灾的隐患, 许多地方的环保部门强制执行取消“三苯”的方针(最近如福建)。

美国杜邦-陶氏弹性体(DDE)公司最新推出的 AQUASTIK 水基 CR 粘合剂, 由于无溶

剂、粘合性能好, 已在我国台湾省及东南沿海制鞋厂推广。

3 EPDM

3.1 茂金属催化 EPDM^[14~20]

1997 年美国 DDE 公司推出新一代 EPDM, 商品名为 Nodel IP, 即茂金属(Metallence)催化 EPDM, 这是 EPDM 生产技术的划时代的革命, 立即引起世界橡胶行业的重视。

EPDM 是由乙烯、丙烯和具有双键的第 3 单体共聚而成, 第 3 单体主要有 ENB(亚乙基降冰片烯)、DCPD(双环戊二烯)和 HD(1, 6-己二烯), 其中 HD 型 EPDM 只有美国杜邦公司生产, 商品名为 Nodel。

EPDM 一直使用纳塔-齐格勒(Natta-Zigler)型催化剂生产, 它存在一些问题, 如残余催化剂较多、门尼粘度及各组分比例难以恒定等, 因此影响其充分发挥性能。

90 年代初, 美国陶氏化学公司使用 IVB 族过渡金属(Ti, Zr 和 Hf)的茂金属作催化剂(这种催化剂称为限定几何结构型催化剂, Constrained Geometry Catalyst, 简称 CGC), 研制成功乙烯-辛烯共聚物, 商品名为 Engage(已推向我国市场, 成功的例子是汽车保险杠 PP/Engage 及高级运动鞋发泡中底); 以及乙烯-丙烯-ENB 型 EPDM, 该公司称这种合成技术为“Insite 技术”。1996 年 4 月, 美国两个超级化学公司——杜邦公司和陶氏化学公司各出资 50% 组建杜邦-陶氏弹性体(DDE)公司, 将陶氏公司在美国路易斯安纳州 Plaquemine 的聚乙烯装置改造成年生产能力为 9.1 万 t 的茂金属催化 EPDM(即 Nodel IP)装置, 并已于 1997 年投产, 还计划将杜邦公司原有的年产 7.7 万 t EPDM 的老生产装置关闭, 换言之, 原有的 HD 型 EPDM 不再生产。

Nodel IP 的特点如下。

(1)聚合时, Nodel IP 的茂金属催化剂只有一个催化活性点, 而普通 EPDM 有多个催化活性点; Nodel IP 的催化活性高, 聚合收率高, 可以生产 ENB 含量高的快速硫化 EPDM。

(2)Nodel IP 残留的催化剂和水洗残余离子的含量远远低于普通 EPDM (如 IP4520 钒残余物质量分数为 2×10^{-6} , 而普通 EPDM 达 $5\times 10^{-6}\sim 20\times 10^{-6}$), 因而透明度好 (如 IP4520 的黄色指数在 0.5~1.0 之间, 而普通 EPDM 达 10~20), 耐热性和电性能都大有改善。

(3)Nodel IP 的相对分子质量分布窄, 而普通 EPDM 分布宽, 在相同的相对分子质量水平下, Nodel IP 的强度高。

(4)生产过程中由于使用了 CGC, 主要指标都能严格控制, 试验表明, 在连续生产 100 h 的情况下, 乙烯质量分数控制误差在 ± 0.005 , 而 ENB 的质量分数控制误差在 ± 0.0025 , 多批产品的重均相对分子质量分布曲线均能重叠, 且门尼粘度恒定。由于指标控制严格, 批次之间的质量稳定, 大大有利于配方设计、加工工艺和制品性能的稳定。

(5)耐热性和耐水蒸汽性能优良, 特别适用于需要长期耐高温的产品, 如汽车散热器弯管。

(6)流动性能优异。用过氧化物硫化、且无增塑剂的胶料进行“蜘蛛模 (Spider mold)”试验, 以评价其流动性 (试验条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}$, 流道 0.8 mm), IP-EPDM 为 15.5 g , ENB-EPDM 为 6.7 g , HD-EPDM 为 11.2 g 。

(7)普通 EPDM 的粘性小, 而 Nodel IP 的粘性大。

(8)普通 EPDM 的熔点明确, 而 Nodel IP 的熔点随温度的变化而变化, 有利于通过改变加工温度来提高加工质量和效率。

(9)有些品牌的 Nodel IP 为粒状, 有利于密炼、挤出加工。

表 5 列出了 Nodel IP 4725P 与我国常用的 4045 (日本三井公司生产) 的性能对比 (配方相同)。

3.2 EPDM/硅橡胶(MVQ)共混物

EPDM 与 MVQ 并用, 可获得性能互补的新型材料: 以 EPDM 为主并用 MVQ, 可改善耐高温性和压缩永久变形; 以 MVQ 为主并用 EPDM, 可提高 MVQ 的耐水蒸汽性和强度, 改善 MVQ 的耐碱性。日本已开发出 SEP 和 JSR JENIX E 系列^[21, 22]。我国吉林化工研究

表 5 茂金属催化 EPDM 与普通 EPDM 的性能对比

项 目	IP 4725P	4045
门尼粘度 ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$	41	45
门尼焦烧 $t_5(120\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	7.9	5.6
硫化仪数据(160 $^{\circ}\text{C}$)		
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.79	1.24
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	6.10	4.75
t_{90}/min	1.5	1.6
t_{99}/min	9.9	8.7
硫化胶性能(160 $^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$)		
邵尔 A 型硬度/度	71	61
拉伸强度/MPa	17.9	12.5
100%定伸应力/MPa	2.2	1.7
200%定伸应力/MPa	3.2	2.9
扯断伸长率/%	730	655
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	42.5	34.9
125 $^{\circ}\text{C}\times 7\text{ d}$ 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	80	74
邵尔 A 型硬度变化/度	+9	+13
拉伸强度/MPa	18.1	11.8
拉伸强度变化率/%	+1.1	-4.1
100%定伸应力/MPa	4.1	3.9
100%定伸应力变化率/%	+86.4	+129.0
扯断伸长率/%	395	290
扯断伸长率变化率/%	-45.9	-55.7
蜘蛛模流动性(160 $^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$)		
小腿流动长度/标度值	6.3	5.1
大腿流动长度/标度值	12.3	8.2

院^[23]、华南理工大学^[24]、南京化工大学^[25]及我院^[26]都进行了一系列研究, 其中吉林化工研究院已在板式换热器中应用 EPDM/MVQ 共混物作为耐高温密封件。

EPDM/MVQ 共混技术的关键在于: 用相容剂提高相容性和通过高温共混, 解决两者粘度大的问题。

我们通过一系列的研究, 用 MVQ 将 EPDM 共混改性, 使 EPDM 的耐热级别从 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, 从而拓宽了它在耐高温密封制品中的应用范围。表 6 是我们经过优选的部分试验结果^[26]。

4 FKM

我国生产的 FKM 有 26 型、246 型和 23 型 3 种型号, 主要生产厂家有上海有机氟研究所 (三爱富公司) 和四川晨光化工厂。

FKM 是耐高温、耐油、耐腐蚀橡胶 (特别是密封件) 中的重要原料, 经过 30 多年的努力, 我

表 6 EPDM(4045)/MVQ(110-2)并用物
硫化胶的性能对比

项 目	EPDM/MVQ 并用比		
	100/0	70/30	70/30
补强剂	炭黑	炭黑	炭黑/白炭黑
邵尔 A 型硬度/度	68	66	61
拉伸强度/MPa	17.6	9.6	10.28
100%定伸应力/MPa	1.6	2.1	2.1
扯断伸长率/%	476	278	261
扯断永久变形/%	17	10	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37.24	28.93	23.78
TE 指数(70 h)*			
150℃	74	91	81
160℃	52	86	78
170℃	脆化	65	60
180℃	脆化	26	25
压缩永久变形(压缩率为 25%, 70 h)/%			
150℃	48.23	39.20	32.30
160℃	59.1	41.96	35.7
170℃	72.11	44.31	51.80
180℃	78.11	66.26	67.13

注：* TE 指数=（拉伸强度保持率×扯断伸长率保持率）/100。

国 FKM 的质量已可与美国杜邦公司的产品相比,我国基本上使用国产品(除特殊品种外)。

在 FKM 应用领域的主要技术进展有以下几个方面。

(1)加工性能的改善

FKM 的模压流动性差,常常在硫化时产生流痕甚至开裂。原先我国生产的 2641 型 FKM 的相对分子质量较高(20 万左右)、相对分子质量分布窄,这是造成流动性差的主要原因。由于 FKM 一般不能添加增塑剂,因此在配方上难以解决这个问题。

为了克服 FKM 流动性差的缺陷,经历了两个阶段:一是高相对分子质量(20 万)与低相对分子质量(10 万)FKM 并用;二是合成橡胶厂生产了宽相对分子质量分布的 FKM 供用户使用。

以上海生产的 FKM 为例:26A 的相对分子质量为 10 万,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为 60~110;26B 的相对分子质量为 20 万,门尼粘度[ML(5+4)100℃]为 160±20;26D 的相对分子质量分布较宽(相对分子量分布为 20 万/1 万),门尼粘度[ML(1+4)100℃]为 80±

20。表 7 为我们的部分试验结果。

表 7 几种 FKM 的流动性和压缩永久变形对比*

项 目	26B	26A/26B	26D
用量/份	100	50/50	100
流动量/cm ³	0.1	0.54	1.2
压缩永久变形(压缩率 为 25%)/%			
200℃×24 h	35	47.9	55
200℃×70 h	56.4	66.1	72.9

注:1)采用 3[#]交联剂(N,N'-双亚肉桂基己二胺)硫化;2)流动量采用高化式流动性试验机测定,口型 Φ1,压力 4 MPa,温度 160℃;3)压缩永久变形采用老方法(HG-6429)测定,若按现行标准(GB 7759—1996)测定,数据将更小。

由表 7 可见,采用 26D 解决了 FKM 流动性差、工艺性能不好的缺点。26D 胶料混炼容易,出片光滑,成型粘性较好,模压流动性优异,基本上无流痕,对于形状复杂的产品(如油封和异形件)十分有利。但无论是 26A/26B 并用,还是 26D,它们的压缩永久变形均比 26B 小,在选用时应考虑工艺和性能的因素。

(2)低压缩永久变形 FKM

美国 Viton E-60C 是著名的低压缩永久变形 FKM,而我国通常采用 3[#]交联剂硫化的 FKM,其压缩永久变形比 E-60C 小得多。我国经过多年努力,终于查明 Viton E-60C 是采用以下交联体系:

- (a)交联剂——双酚 AF,即六氟异亚丙基双(4-羟基苯);
- (b)促进剂——BPP,即苄基三苯基氯化磷。

国内研制了这两种新型助剂,并已投入生产。同时,也研制了多种促进剂,有 TTC(化学成分为 2,3,5-三苯基四唑氯化物)、DBU[化学成分为 8-苄基-1,8-二氮双环(5,4,0)-十一烯-7-氯化物]和 C-18(二苯并-18-王冠-6),这些促进剂与双酚 AF 组成交联体系,同样具有相当好的压缩永久变形性能。结合工艺性能综合对比,仍以双酚 AF/BPP 并用最佳,用此体系交联的 FKM 制成的 O 形密封圈,其性能符合美国宇航材料标准低压缩永久变形 FKM AMS7280。表 8 列出了我们的部分试验结果。

(3)FKM/聚丙烯酸酯橡胶(ACM)并用胶

表 8 双酚 AF 与几种促进剂并用对 FKM

项 目	压缩永久变形的影响 *				3 [#] 交联剂
	AF/ BPP	AF/ TTC	AF/ C-18	AF/ DBU	
未贮存					
200 ℃× 24 h	14. 2	17. 5	15. 2	25. 7	44. 1
200 ℃× 70 h	19. 4	24. 3	19. 9	36. 4	54. 0
贮存 1 年(200 ℃× 24 h)	14. 6	15. 3	18. 5	23. 6	43. 3

注: *按 HG-6-429 标准测定, 压缩率为 25%。

FKM 价格昂贵, 若与 ACM 并用, 在保持相当的耐高温和耐油性的情况下, 成本可大幅度下降^[27~29]。以 FKM/ACM 并用比为 70/30 的并用胶为例, 部分试验结果列于表 9^[28]。

表 9 FKM/ ACM 并用胶的物理性能

项 目	FKM/ ACM 并用比		
	100/ 0	70/ 30	0/ 100
邵尔 A 型硬度/ 度	76	87	91
拉伸强度/ MPa	12. 8	14. 1	11. 7
扯断伸长率/ %	240	210	260
扯断永久变形/ %	6	8	10
压缩永久变形(压缩率为 25%, 200 ℃× 24 h)/ %	47	71	91
200 ℃× 24 h 老化后			
邵尔 A 型硬度变化/ 度	- 3	- 2	- 4
拉伸强度变化率/ %	+ 2. 3	- 2. 1	- 17. 1
扯断伸长率变化率/ %	- 2. 1	- 9. 5	- 38
耐油性(200 ℃× 24 h)			
1 [#] 油中体积变化率/ %	- 4. 5	- 2. 0	+ 3. 2
3 [#] 油中体积变化率/ %	+ 10	+ 12. 2	+ 22. 4

由于 FKM 价格高, 相对密度大, 因此与 ACM 并用(并用比 70/30)后综合成本约下降 35. 4%。

FKM/ACM (并用比 70/30)并用胶可替代全 FKM 作油封, 可在 180 ~ 200 ℃热油中使用。

(4)四丙氟橡胶/EPDM 并用胶

四丙氟橡胶是四氟乙烯与丙烯的共聚物, 我国于 1980 年投产, 常用牌号为 TP-2。这种 FKM 的耐热性能优异(在低于 230 ℃的温度下使用), 耐油、耐酸碱、氧化剂和多种化学药品, 它的最大特点是耐高温水蒸汽。例如, 油田蒸汽喷射强化回收原油设备的橡胶件要求耐 280 ℃高温水蒸汽和高温原油, EPDM 虽然能在 230 ℃的高温水蒸汽中短时间使用, 但不耐久。

试验表明, 在 280 ℃的饱和水蒸汽中试验 480 h 后, 246 型 FKM 已全部变脆、龟裂, 但四丙氟橡胶的硬度只变化 - 10 ~ - 8 度, 拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率分别为 40% ~ 50% 和 60% ~ 80%, 除了表面稍有起泡外, 仍保持弹性^[30~31]。美国采用全氟醚橡胶“Kalraz”, 它可在 265 ℃的水蒸汽中使用 1 年, 但其价格昂贵(约 3 000 元·kg⁻¹)。因此价廉(约为 FKM 价格的 40%)的四丙氟橡胶很适合类似用途(如耐高温水蒸汽胶管和阀门胶件等), 四丙氟橡胶是用过氧化物(如 DCP)硫化的, 交联剂价格也比 FKM 低得多, 而且它的加工性能(混炼、挤出、模压、流动性、贮存稳定性等)均大大优于 FKM, 是可望替代 23 型 FKM 的品种。不过它的最大缺点是耐寒性差, 其玻璃化温度 T_g 为 2 ℃左右, 脆性温度约 - 30 ℃。

我们进行了四丙氟橡胶(TP-2)与 EPDM 的并用试验, 结果表明, TP-2 的脆性温度为 - 33 ℃, 压缩耐寒因数为 0. 1, 而加入 20% ~ 30% 的 EPDM 后, TP-2/EPDM (并用比 70/30)并用胶的脆性温度为 - 50 ℃, 压缩耐寒因数为 0. 4, 而且并用胶的强度比纯 TP-2 大大提高^[32]。

5 硅橡胶

硅橡胶分为热硫化和室温硫化两大类, 已广泛用于工业和生活中。在热硫化型硅橡胶技术中有许多进展, 以下介绍两个方面。

(1)高抗撕硅橡胶

硅橡胶硫化胶的撕裂强度低, 一般不高于 15 kN·m⁻¹, 热撕裂强度更低。为了提高硅橡胶的撕裂强度, 曾采用过以下方法:

(a)用 4[#]气相法白炭黑替代 2[#]气相法白炭黑, 撕裂强度一般可提高到 15 kN·m⁻¹, 但 4[#]气相法白炭黑混炼困难、飞扬大, 易结构化。

(b)采用处理过的白炭黑, 例如用六甲基二硅氮烷处理的 4[#]气相法白炭黑, 即高抗撕白炭黑(或称高补强白炭黑), 撕裂强度可达 40 ~ 50 kN·m⁻¹, 此种白炭黑极易加入生胶中, 混炼胶柔软、光滑, 胶料无需热处理、返炼工序即可硫化成型。不过, 高抗撕白炭黑的价格相当昂贵。

(c)在乙烯基硅橡胶中加入高乙烯基含量的低相对分子质量聚硅氧烷(俗称 C 胶),以 4[#]白炭黑为补强剂、硅氮烷为结构控制剂,可以将撕裂强度提高到 40 kN·m⁻¹以上。

国外还有采用端乙烯基硅橡胶与侧乙烯基硅橡胶并用(并用比 80/20)制备撕裂强度达 40 kN·m⁻¹的高抗撕硅橡胶,目前国内未进行研制。

以上(b)和(c)两种方法,虽然已成功地用于国内硅橡胶制品的生产中,但制备混炼胶或白炭黑的过程复杂,成本较高。最近,国内进行了一些试验,研制成功一种成本适中且能工业化批量生产的新方法。

新方法采用端乙烯基硅橡胶生胶(牌号为 SE-73,美国通用电器公司生产)为主体材料,与少量普通的甲基乙烯基硅橡胶(牌号为 MVQ110-2,国产)并用(并用比 90/10),填充气相法白炭黑以及其它添加剂,可用简单的混炼工艺,制得撕裂强度高于 50 kN·m⁻¹的高抗撕硅橡胶混炼胶。与美国道康宁公司的高抗撕硅橡胶 Q7-4750 相比,性能相当,结果见表 10。

表 10 高抗撕硅橡胶对比

项 目	Q7-4750	国内 A 级	国内 B 级
硅橡胶品种			
SE-73	0	100	90
110-2	0	0	10
邵尔 A 型硬度/度	53	56	57
拉伸强度/MPa	10.4	11.7	11.7
扯断伸长率/%	885	740	690
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48.9	49.3	57.7

(2)不用二段硫化的硅橡胶

硅橡胶一般都需要二段硫化,其目的是通过热空气加热,除去定型硫化(一段硫化)后残留在制品中的过氧化物的分解产物和原生胶中的挥发物,使硅橡胶制品的强伸性能趋于稳定,压缩永久变形显著改善,电性能和耐热性提高。

美国道康宁公司早已生产了无需二段硫化的硅橡胶,主要有成型用 Silastic NPC-940 和 NPC-980;以及 Silastic NPC-40 和 NPC-80,均以混炼胶形式供货,硬度为 40 和 90 度两种,用户可根据需要任意比例掺用混成所需硬度,十

分方便。

我国近来也有单位研制成功不用二段硫化的硅橡胶,主要措施包括:①选用高乙烯基含量的 MVQ;②混炼后(加入过氧化物交联剂之前)进行热处理(220℃×2h);③加入特殊的添加剂,一般是含氮化合物,它们在硫化时能放出氮类物质,与高温硫化时过氧化物分解出的残余物发生反应,从而使硫化过的制品使用时不易复原和分解。

此外,近几年国内出现了多家提供混炼胶的生产厂,有些厂的混炼工艺和设备先进(如采取真空炼),性能稳定,使用方便。世界上主要的硅橡胶生产公司也有诸多品牌的混炼胶投入市场。国内的硅橡胶混炼胶与进口胶相比,最大差距是结构化控制程度较差。表 11 列出了国产硅橡胶与美国同类产品的性能对比。

表 11 国内外不用二段硫化的硅橡胶性能对比*

项 目	国内试制品		NPC-40
	一段	二段	一段
邵尔 A 型硬度/度	41	41	40
拉伸强度/MPa	6.5	6.7	6.2
扯断伸长率/%	358	360	440
压缩永久变形(压缩率为 25%, 175℃×22h)/%	15.2	11.6	18*

注: *硫化条件为 177℃×22h。

6 氯化聚乙烯(CPE)

CPE 是近 10 年来我国发展速度最快的一种合成弹性体,年生产能力从 80 年代的 2 000 t 左右跃升至 1998 年的约 3 万 t,尚供不应求,美国 DDE 公司的产品也已开始打入我国市场。目前,国内 CPE 生产厂是潍坊亚星公司,年生产能力约 2.5 万 t,还有几十家小厂生产,近两年还将有 3~4 家大中型 CPE 厂投产。国内 CPE 的产量和用量均已大大超过 EPDM, CR 和 NBR。主要品种有 135A(氯质量分数为 0.35)和 140B(氯质量分数为 0.4)。

CPE 具有以下特点:

(1)与 PVC 的相容性好,是硬质 PVC 的优良抗冲击改性剂。我国现有的塑料门窗异型材几乎全部采用 CPE 作抗冲剂。1995 年全国塑

料门窗用异型材 6 万 t(耗用 CPE 约 5 000 t), 2000 年可达 30 万 t(耗用 CPE 约 2.5 万 t)。还有大量的 PVC 塑料管材和装饰材料需要 CPE。

(2)具有优良的耐臭氧老化和耐候性能。CPE 在静态下臭氧质量分数为 2×10^{-6} 时试验, 1 000 h 不龟裂; 而在 2×10^{-6} (臭氧质量分数)/20%(拉伸)/40℃条件下, 168 h 不龟裂; 将臭氧试验条件进一步苛刻, 在 10×10^{-6} /20%/40℃下, 168 h 仍不龟裂, 只有 EPDM 可与之相比, 而大大优于 CR。

CPE 试样通过 7 年室外暴晒试验, 表面无龟裂, 拉伸强度和扯断伸长率几乎不下降。利用此特点, 国内大量生产 CPE 防水卷材。

(3)具有阻燃性。CPE 的氧指数: 未填充的硫化胶——135A 为 26, 140B 为 27. 5; 阻燃配方的硫化胶——135A 为 43. 5, 140B 为 45。CPE 具有很好的阻燃性能, 可以用于各种阻燃制品, 如阻燃输送带、导风筒等。

(4)CPE 可与多种橡胶相容, 例如可与 SBR, NR, CR, NBR, CPE 和 EPDM 以任意比例并用, 可提高某些橡胶的耐臭氧性、耐热性、耐油性、阻燃性、耐候性、加工性(如改善 CR 粘辊)等。其中, 最有经济效益的是与二烯烃橡胶并用, 可改善耐臭氧性能, 利用这一特性, CPE 已用于硫化型防水卷材的生产, 也应用于电缆护套和密封件。表 12~14 列出了我们的部分试验结果。

(5)具有优良的电性能, 135A 的体积电阻率为 $6\times 10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$, 140B 为 $7\times 10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$; 135A 的击穿强度为 $20\ \text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, 140B 为 $25\ \text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, 加之 CPE 的阻燃性和耐候性以及

表 13 CPE 与 NR 并用对耐臭氧性的改善 *

CPE/ NR 并用比	耐臭氧性	CPE/ NR 并用比	耐臭氧性
100/ 0	—	40/ 60	168 h 不裂
80/ 0	—	25/ 75	32 h 裂
60/ 40	168 h 不裂	20/ 0	—(A-2)
50/ 50	168 h 不裂	0/ 100	11 h 裂(C-4)

注: * 同表 12。

表 14 CPE 与 NBR 并用对耐臭氧性的改善 *

CPE/ NBR 并用比	耐臭氧性	CPE/ NBR 并用比	耐臭氧性
100/ 0	—	40/ 0	—
80/ 20	28 h 裂(B-3)	25/ 0	—
60/ 0	—	20/ 0	—
50/ 0	—	0/ 100	11 h 裂(C-4)

注: * 同表 12。

比 CR 优良的加工性能, 可广泛用作电线、电缆的护套材料。

(6)CPE 可用作极性相差较大的聚合物的相容剂。例如我们通过采用 CPE 作相容剂及其它技术生产的 NR/PVC 硫化胶普通输送带, 获得星火成果展览金奖。

(7)CPE 不硫化便具有良好的强伸性能, 非硫化型 CPE 防水卷材“603”直接用压延法生产, 门窗密封条直接挤出生产。

(8)耐热性能优异(在 120℃下可以长期使用)。

(9)CPE 的耐油性和耐酸碱性优良。目前, 国内 CPE 采用的硫化体系主要有两类: ① NA-22+硫黄; ② DCP (或其它过氧化物)+TAIC (或 TAC)。它们都存在一些缺点, 如 NA-22 体系可以硫化罐等方式进行无模硫化, 但硫化速度相当慢; DCP 体系硫化速度快, 但只能在模型或加压下不暴露在空气中进行硫化。美国和欧洲近年来使用噻唑衍生物硫化体系, 即硫化剂为噻二唑 (Rhenocure TDD), 活化剂为酰胺-胺 (Rheofit NC), 兼具两者的优点, 即硫化速度快, 既可在模型中硫化, 也可无模硫化。国外许多电线、电缆和胶管都使用此类新型硫化体系, 我们最近用国外产品 (TDD+NC) 进行了试验, 效果的确不错, 可惜价格太贵, 一时还用不到生产中。

特种橡胶还有许多新的进展, 限于篇幅, 仅

表 12 CPE 与 SBR 并用对耐臭氧性的改善 *

CPE/ SBR 并用比	耐臭氧性	CPE/ SBR 并用比	耐臭氧性
100/ 0	168 h 不裂	40/ 60	168 h 不裂
80/ 20	168 h 不裂	25/ 75	—
60/ 40	168 h 不裂	20/ 80	66 h 不裂
50/ 50	168 h 不裂	0/ 100	32 h 裂(A-4)

注: * 试验条件为 2×10^{-6} (臭氧质量分数)/20%(拉伸)/40℃。

作以上介绍。

参考文献:

- [1] 郑长伟. 日本瑞翁公司氢化丁腈橡胶的性能及应用介绍[J]. 橡胶工业, 1995, 42(6): 342.
- [2] 陈士朝. 氢化丁腈橡胶的结构与性能[J]. 橡胶工业, 1992, 39(10): 628.
- [3] 张汝义. 高含硫油气田橡胶的选用[J]. 特种橡胶制品, 1995, 16(1): 29.
- [4] 李柏林, 蔡洪光, 张新惠, 等. 氢化丁腈橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(6): 355.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 张学义. 一种国产新型易加工型氯丁橡胶[J]. 特种橡胶制品, 1996, 17(4): 12.
- [8] 许建雄. CR230-EP 新型氯丁橡胶的性能[J]. 特种橡胶制品, 1995, 16(6): 7.
- [9] 许建雄. CR230-EP 氯丁橡胶的应用[J]. 特种橡胶制品, 1996, 17(4): 14.
- [10] 喻云尧. 易加工氯丁橡胶及其制备[A]. 见: 中国合成橡胶工业协会. 全国合成橡胶行业第十二次年会文集[C]. 兰州: 中国合成橡胶工业协会, 1997. 370.
- [11] 张学义, 张建森, 郭顺先. 易加工型氯丁橡胶的工业化生产[A]. 见: 中国合成橡胶工业协会. 全国合成橡胶行业第十二次年会文集[C]. 兰州: 中国合成橡胶工业协会, 1997. 373.
- [12] 傅志峰, 郝喜庆, 余世镇, 等. 粉末型 CR/MMA 接枝研究[A]. 见: 中国合成橡胶工业协会. 全国合成橡胶行业第十二次年会文集[C]. 兰州: 中国合成橡胶工业协会, 1997. 374.
- [13] 潘美, 郝明兰, 张玉玲, 等. 特种防水材料——遇水膨胀橡胶[J]. 橡胶工业, 1997, 44(6): 369.
- [14] 孙会敏, 江皖兰, 白乃斌, 等. 茂金属催化剂及新型橡胶[J]. 橡胶工业, 1998, 45(1): 37.
- [15] 鲍爱华. 世界乙丙橡胶供需趋势与主要技术进展[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(5): 259.
- [16] Edmondson M S, Plumley T A, Mangold D J. New hydrocarbon elastomers via constrained geometry catalyst technology[R]. 148th Technical Meeting of the ACS Rubber Division. Paper No 8, Oct, 1995.
- [17] Laird J L, Riedel J A. Evaluation of EPDM materials produced by constrained geometry catalyst chemistry against current commercial EPDM product and performance requirements[R]. 148th Technical Meeting of the ACS Rubber Division. Paper No. 9, Oct 1995.
- [18] Jones F K, Laird J L, Smith B W. Characterization of EPDM produced by constrained geometry catalysts[R]. 149th Technical Meeting of the ACS Rubber Division. Paper No. 37, May. 1996.
- [19] Smith B W, Parikh D R. Composition and structure property relationships of formulated metallocene EPDM elastomers[R]. 151st Technical Meeting of the ACS Rubber Division. Paper No. 82. 1997.
- [20] Robert T S, John G P. Nodel® IP——The first commercial EPDM based on metallocene technology[R], presented to the danish society of rubber technology. Helsingør, Denmark. 1997. 22~23.
- [21] 马文石. 硅橡胶并用胶的开发和应用[J]. 橡胶工业, 1998, 45(10): 630.
- [22] 古川淳二. 高性能エラストマーの開発[M]. 东京: 大成社出版, 1979. 215-217.
- [23] 王明成, 王清元, 刘圣仑. 硅橡胶/三元乙丙橡胶共混的研究[J]. 特种橡胶制品, 1996, 17(1): 10.
- [24] 王迪珍, 徐筱丹, 李航, 等. EPDM/甲基乙烯基硅橡胶共混工艺[J]. 合成橡胶工业, 1996, 19(3): 171.
- [25] 窦强, 吴石山, 朱学海, 等. 甲基乙烯基硅橡胶与 EPDM 共混的研究[J]. 橡胶工业, 1997, 44(5): 263.
- [26] 何江红. 乙丙橡胶与硅橡胶的共混改性, EPDM/甲基乙烯基硅橡胶共混工艺[J]. 合成橡胶工业, 1996, 19(3): 171.
- [27] 江华昌. 国产 JF-ACM (2323)-91 型丙烯酸酯橡胶在密封制品中的应用[J]. 特种橡胶制品, 1995, 16(5): 21.
- [28] 唐仲明, 吕春力, 陈善良. ACM/FKM 并用胶的性能研究[J]. 特种橡胶制品, 1995, 16(1): 20.
- [29] 张军, 徐秀宝. FKM/丙烯酸酯橡胶共混物性能[J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(1): 30.
- [30] 魏伯荣, 蓝立文. 水蒸汽对四丙氟橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 1994, 15(2): 14.
- [31] 魏伯荣, 蓝立文. 耐高温水蒸汽氟橡胶的研究[J]. 橡胶工业, 1994, 41(3): 144.
- [32] Zhang J Y, Chen Y M, Zhen Z Y, *et al.* Blending of tetrafluoroethylene-propylene copolymer and EPDM[R]. Meeting of International Rubber Conference. Paper No 135. Beijing, 1992. 13-15.
- [33] 孙明亭, 陈果. 高强度硅橡胶混炼胶的制备[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(6): 357.
- [34] 司徒琛. 无需二段硫化的硅橡胶[J]. 特种橡胶制品, 1997, 18(3): 7.

收稿日期: 1999-09-27