

氯丁橡胶/芳纶浆粕/氢化丁腈橡胶复合油封的研制

肖凤亮, 陈翔, 连晓磊

(广州机械科学研究院有限公司, 广东 广州 510700)

摘要:介绍以氯丁橡胶(CR)/芳纶浆粕为外壳材料、氢化丁腈橡胶(HNBR)为唇口胶的复合油封的研制情况。该油封产品要求 HNBR 胶料硫化温度约为 150 ℃, 抗焦烧性能良好、不经二次硫化就具有较低的压缩永久变形, 且与 CR/芳纶浆粕片材之间粘合性能良好。经试验, 采用硫化剂 TMCH-90/助交联剂 HVA-2/阻聚剂 ZJ-701 硫化体系的 HNBR 唇口胶可以满足产品要求, 适用于制备高速、高温旋转密封用复合油封。

关键词:氯丁橡胶; 氢化丁腈橡胶; 芳纶浆粕; 压缩永久变形; 焦烧延迟; 复合油封

中图分类号:TQ333.5/.7; TQ336.4+2 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2015)01-0045-05

目前国内外油封主要品种为金属骨架油封、夹布油封及全橡胶油封等。世界上仅有一家国外大型公司生产以氯丁橡胶(CR)/芳纶浆粕为外壳替代金属骨架和夹布骨架的油封。以高强度、高硬度且有韧性的 CR/芳纶浆粕为外壳的油封容许用于表面粗糙及不规则磨损的腔体, 并对腔体起到外密封的作用。相对于骨架油封, 该外壳油封不会在贮存和使用过程中生锈或腐蚀。从制造角度讲, 该油封可一次压制成型, 减少像金属骨架及夹布骨架油封由于不同材料热胀冷缩情况不同带来的问题。外壳油封因无金属而特别容易剖分和安装, 非常适合作剖分式油封。此外, 外壳油封给产品设计提供了更多选择, 如可选择复杂形状的法兰、安装孔或块等的结构。

高速旋转的油封易与轴摩擦生热而造成唇口温度上升, 一般唇口部位温度比油温高 30~40 ℃^[1]。对于工作介质温度为 80~110 ℃、轴线速度为 15~25 m·s⁻¹ 的旋转轴密封, 唇口温度往往会达到 140~150 ℃, 因此选用过氧化物硫化的氢化丁腈橡胶(HNBR)作为唇口胶比较合适。

本研究就 CR/芳纶外壳与过氧化物硫化 HNBR 唇口胶之间的硫化问题、不经二次硫化即

可获得低压缩永久变形问题、过氧化物交联过程中抗焦烧问题进行探讨, 以确定合理的 HNBR 胶料配方, 制备出高速、高温旋转密封用复合油封。

1 实验

1.1 主要原材料

CR/芳纶浆粕片材, 美国 Long Polytech 公司产品; HNBR, 牌号 Therban®3446, 德国朗盛公司产品; 硫化剂 TMCH-90, 有效成分 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷(TMCH)质量分数为 0.90, 江苏强盛化工有限公司产品; 助交联剂 HVA-2, 咸阳三精科贸有限公司产品; 阻聚剂 ZJ-701, 江苏浩天生物科技发展有限公司产品; 炭黑 N774, 卡博特化工有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

GE-45 型啮合型密炼机和 2 200 t 平板硫化机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; 160 mm×320 mm 开炼机和 50 t 平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品; M-2000 型无转子硫化仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; EK-2000 型门尼粘度仪, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; 万能材料试验机, 德国 Zwick 公司产品; 401A 型老化试验箱, 上海实验仪器厂产品。

1.3 试样制备

小配合试验胶料在 160 mm×320 mm 开炼机上进行, 辊距为 0.5~1.0 mm, 加入 HNBR 生

基金项目:国家重大科技专项项目(2013ZX04010021)

作者简介:肖凤亮(1974—), 男, 山东新泰人, 广州机械科学研究院有限公司高级工程师, 学士, 主要从事高性能橡胶密封制品的研发工作。

胶包辊后,依次加入氧化锌、氧化镁、防老剂、减磨剂等小料,分次加入炭黑,最后加入硫化剂 TMCH-90,助交联剂 HVA-2 和阻聚剂等,胶料混合均匀后,打三角包薄通 6 次,调整辊距为 2.3 mm,出片。混炼胶停放 24 h 后返炼,分别打三角包 3 次,调整辊距为 2.3 mm,出片。

胶料在 50 t 平板硫化机上硫化,试样硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 6\text{ min}$,压缩永久变形和 CR/芳纶浆粕片材与橡胶之间粘合强度测试试样硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ min}$ 。

1.4 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 产品结构

CR/芳纶浆粕/HNBR 复合油封产品结构如图 1 所示。该产品外壳材料是由厚度为 0.8 mm 的 CR/芳纶浆粕片材经分条、层间涂粘合剂、层层贴合制成。

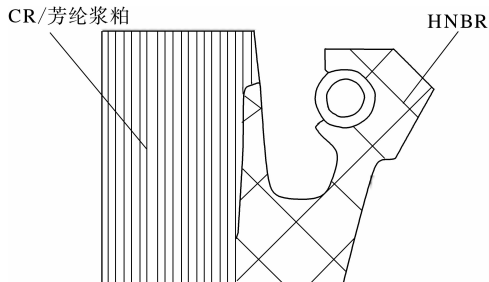


图 1 CR/芳纶浆粕/HNBR 复合油封产品结构示意

本研究产品系列规格外径为 600~1 820 mm 不等,属大型橡胶密封制品,使用旋转轴密封,工作介质为液压油,温度为 $50\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$,线速度为 $10\sim 25\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2.2 产品设计要点

2.2.1 硫化温度

该产品外壳及其层与层之间的粘合材料均为 CR,适宜硫化温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。试验表明,硫化温度提高至 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,产品外壳层与层之间容易发生爆裂,导致产品报废,这与制备外壳的 CR 胶料配方有关。由于外壳材料为进口半成品,没有调整配方的余地,因此 HNBR 唇口胶交联体系在设计上宜选用分解温度较低的过氧化物。

2.2.2 压缩永久变形

由于唇口工作温度较高,长期处于 $100\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围,因此 HNBR 唇口胶要保持较好的弹性和轴跟随能力,必须具有优良的高温压缩永久变形性能。HNBR 通常通过二次硫化(如 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 4\text{ h}$)来获得较低的压缩永久变形^[2]。二次硫化传热介质通常为热空气,不仅会造成 CR/芳纶外壳材料中 CR 的老化,还会降低外壳材料层与层之间的粘合强度,或造成分层问题,或导致产品使用过程中外壳材料早期损坏等,因此要求 HNBR 唇口胶模压硫化后必须具有较低的压缩永久变形。

2.2.3 抗焦烧性能

本研究系列部分产品直径在 1 m 以上,属于大型橡胶制品,本身对焦烧时间要求较高。此外,为了满足不经二次硫化就具有较低压缩永久变形的要求,所选择的过氧化物及助交联剂往往也会带来焦烧时间短的问题,因此选用合适的防焦剂使得采用过氧化物硫化体系的 HNBR 胶料具有充足的焦烧时间也是本研究要解决的难点之一。

2.3 HNBR 唇口胶配方设计

2.3.1 过氧化物的选择

橡胶工业常用过氧化物包括二烷基过氧化物和过氧化缩酮两大类,常用的二烷基过氧化物,如过氧化二异丙苯(DCP)和 1,4-双叔丁基过氧异丙基苯(BIBP)的 1 min 半衰期对应温度分别为 171 和 $182\text{ }^{\circ}\text{C}$,模压硫化时间通常需要 6~7 个半衰期,可以看出常用二烷基过氧化物分解温度明显过高,不能与 CR/芳纶浆粕外壳 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的硫化温度相匹配,故不能选用。在过氧化缩酮类过氧化物中,TMCH 的 1 min 半衰期对应温度为 $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[3],比较适合在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右硫化,与 CR/芳纶浆粕外壳硫化温度匹配性较好。文献表明,相同温度下,TMCH 硫化时间仅为 DCP 的 1/5、BIBP 的 1/10 左右,高速硫化对提高生产效率有利,由于 TMCH 分解温度过低,容易带来混炼、半成品挤出预成型及模压硫化过程中早期焦烧的问题。

2.3.2 助交联剂的选择

过氧化物助交联剂分 I 和 II 型,I 型助剂可以同时提高硫化速度和交联程度,II 型助剂仅能提高交联程度。文献[4]表明,在常用助交联剂

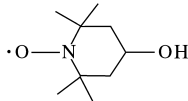
TAC,TAIC,SR350 和 HVA-2 中,采用 TAIC 的胶料焦烧性能和压缩永久变形之间的平衡性更好,但其一段硫化和二段硫化压缩永久变形差别较大,必须通过二次硫化才能获得较低的压缩永久变形。HVA-2 是 I 型助交联剂中硫化速度最快的,相应 HNBR 胶料压缩永久变形也最小,最重要的是其一段硫化和经过 150 ℃×4 h 二段硫化后的压缩永久变形非常接近,具备了不经二次硫化即可获得低压缩永久变形的条件。

TMCH/HVA-2 并用硫化体系是典型的“快速交联的过氧化物+快速交联的助交联剂”组合,可以满足对硫化温度和压缩永久变形的要求。但是该硫化体系存在一个显著缺点,即焦烧时间非常短,加之本研究产品为大型橡胶制品,对焦烧时间要求也非常高,因此选择合理的焦烧防护措施成为本研制成败的关键。

2.3.3 抗焦烧组分的选择

在过氧化物硫化体系中,传统的防焦烧技术是采用胺类和酚类防老剂提供氢原子湮灭过氧化物早期产生的自由基,但上述防老剂会严重降低交联密度,影响制品的压缩永久变形和弹性。俄罗斯科学家早在 1993 年就公布了 1 mol 活泼氢原子湮灭 1 mol 自由基的报道。

本研究选用高效阻聚剂 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(ZJ-701)作为防焦剂^[5],其结构式如下:



添加氮-氧自由基可以将加工过程中分解的自由基“淬灭”,从而起到防止早期焦烧的作用,但也会导致硫化阶段交联密度下降。氮-氧自由基在 HNBR 过氧化物交联体系中具有用量小、效率高、过氧化物用量增大时而焦烧时间几乎不变的优点,因此可以通过适当增大过氧化物用量,实现初期焦烧时间长、后期交联密度足够大,以弥补交联密度不足,表现在硫化胶性能上就是得到与不添加防焦剂胶料相当的抗压缩永久变形性能。

2.3.4 试验配方胶料性能

在硫化体系方面,本研究考察了以阻聚剂 ZJ-701 为防焦剂的效果,同时选用国外焦烧防护

型 TMCH 过氧化物(分散在惰性填料载体上的有效成分 TMCH 的质量分数为 0.40)作为参比,试验结果如表 1 所示。

表 1 HNBR 唇口胶试验配方胶料的性能

项 目	试验配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
TMCH-90 用量/份	5	3	0	0
焦烧防护型 TMCH 用量/份	0	0	7.5	11
ZJ-701 用量/份	0.3	0	0	0
硫化仪数据(150 ℃)				
M _L /(dN·m)	6.90	8.74	9.04	8.55
M _H /(dN·m)	56.83	63.15	56.56	60.77
t _{s2} /s	38	19	32	35
t ₉₀ /s	133	105	137	131
门尼焦烧时间 t ₅ (121 ℃)/s	1 011	301	780	795
邵尔 A 型硬度/度	79	80	80	50
拉伸强度/MPa	20.8	17.9	19.4	18.5
拉断伸长率/%	289	257	342	309
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	40	45	47
150 ℃×144 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	84	83	85	85
拉伸强度/MPa	19.8	20.9	21.5	20.8
拉断伸长率/%	201	218	244	225
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	40	46	46
150 ℃×70 h 压缩永久变形/%				
未经二次硫化	35	36	63	52
150 ℃×4 h 二次硫化后	37	34	56	50

注:配方其他组分和用量分别为 HNBR 100,炭黑 N774 45,硅藻土 10,减磨剂 8,轻质氧化镁 5,氧化锌 5,硬脂酸 0.5,抗氧剂 Nauguard 445 1.1,防老剂 MB 0.4,助交联剂 HVA-2 3,其他 2。

从表 1 可以看出:与未添加 ZJ-701 的 2[#] 试验配方胶料相比,添加 ZJ-701 的 1[#] 试验配方胶料 121 ℃下门尼焦烧时间延长了 236%,可以满足混炼、挤出等加工过程对胶料焦烧性能的要求;150 ℃焦烧时间 t_{s2}延长了 100%,满足了大型制品模压硫化过程中充模需求。

从表 1 的物理性能可以看出,1[#] 试验配方胶料的拉断伸长率比 2[#] 试验配方胶料有所提高,便于油封弹簧槽脱模。从热空气老化数据可以看出,使用 ZJ-701 后,1[#] 试验配方胶料老化性能与 2[#] 试验配方胶料基本相当。从压缩永久变形数据来看,使用 0.3 份 ZJ-701 并将 TMCH-90 用量提高到 5 份,阻聚剂将早期产生的自由基清除,起到了良好的延长焦烧时间作用,阻聚剂消耗完后,剩余过氧化物产生的自由基与橡胶交联,最终压

缩永久变形性能没有受到影响。从二段硫化前后压缩永久变形基本保持不变的结果来看,本研究选用的 TMCH+HVA-2 的“快+快”交联体系满足了不经二次硫化即可获得低压缩永久变形的需要。

对比 2[#] 和 3[#] 试验配方胶料的性能可以看出:选用国外焦烧防护型 TMCH 的胶料 121 ℃ 门尼焦烧时间与单纯选用 TMCH 的胶料相比延长了 159%,150 ℃ 的 t_{s2} 延长了 68%,焦烧性能明显改善;物理性能表现为拉断伸长率显著提高,压缩永久变形则增大了 75%,呈现出高温下压缩永久变形严重下降的特点;老化性能变化不大。对比 1[#] 和 4[#] 试验配方可以看出,即使增大过氧化物用量,4[#] 试验配方胶料的压缩永久变形仍然增大 48.6%,说明其焦烧防护机理与阻聚剂不同,可

能是由于防焦烧组分参与了交联反应,进而影响了交联的稳定性。

2.3.5 粘合强度

1[#] 和 2[#] 试验配方胶料及 CR 胶料(用于制造 CR/芳纶片材的 CR 混炼胶)与 CR/芳纶浆粕片材制成的外壳之间的粘合强度分别为 3.5,1.8 和 3.8 kN·m⁻¹。可以看出:未添加阻聚剂 ZJ-701 的 2[#] 试验配方胶料由于焦烧时间太短,在粘合方面与基材润湿不够充分,粘合强度不高;1[#] 试验配方胶料的粘合强度与本体胶之间的粘合强度大体相当。

2.4 产品制造工艺流程

CR/芳纶浆粕/HNBR 复合油封制造工艺流程如图 2 所示。

胶料采用 GE-45 啮合型密炼机进行混炼,一

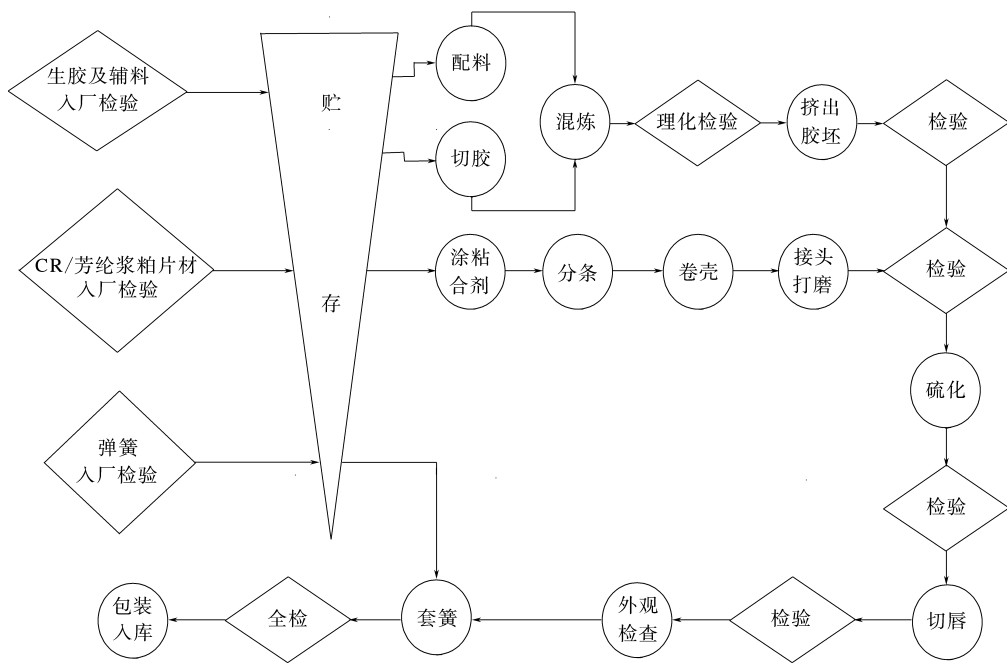


图 2 CR/芳纶浆粕/HNBR 复合油封制造工艺流程

段混炼排胶温度为 170 ℃,二次混炼(加硫化剂)排胶温度为 95 ℃。产品在 2 200 t 平板硫化机上进行硫化,根据产品断面不同,硫化条件一般为 150 ℃×(15~25) min。

与传统骨架油封相比,CR/芳纶浆粕/HNBR 复合油封在制造时省略了骨架喷砂(抛丸)、磷化等一系列繁琐的金属骨架处理工序;与传统夹布油封相比,其外壳成型方式与夹布成型方式大体

相似。

3 结论

(1)采用硫化剂 TMCH-90/助交联剂 HVA-2/阻聚剂 ZJ-701 硫化体系可以实现 HNBR 胶料在 150 ℃下硫化,且胶料与 CR/芳纶浆粕片材具有良好的粘合性能。

(2)采用硫化剂 TMCH-90/助交联剂 HVA-

2/阻聚剂 ZJ-701 硫化体系可赋予 HNBR 胶料良好的抗焦烧性能,通过适当配比可使硫化胶不经二次硫化就具有较低的压缩永久变形。

参考文献:

- [1] 广延洪,汪德涛. 密封件选用手册[M]. 北京:机械工业出版社,1994.
- [2] 肖凤亮. Therban HNBR 配合基本原则[J]. 世界橡胶工业,

2006,33(1):4-13.

- [3] 杨文良,肖凤亮. TMCH 硫化剂在乙丙橡胶中的应用研究[J]. 世界橡胶工业,2006,33(11):8-10.
- [4] 肖凤亮. Therban HNBR 弹性体的硫黄与过氧化物交联[J]. 世界橡胶工业,2006,33(2):3-6.
- [5] Fabien Debaud, Jacques Kervennal, Alfredo Defrancisci, et al. Scorch-delaying Composition [P]. USA : USP 7 829 634, 2010-11-09.

第 7 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

2014 年丁苯橡胶、丁腈橡胶及氯丁橡胶 生产技术交流会在上海召开

中图分类号:TQ333 文献标志码:D

由中国合成橡胶工业协会举办的 2014 年丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)及氯丁橡胶(CR)生产技术交流会于 2014 年 12 月 2—4 日在上海召开,来自 SBR、NBR、CR 及其他合成橡胶生产企业、研究院所、高等院校及相关单位的代表出席了会议。

中国合成橡胶工业协会副会长齐润通报了我我国合成橡胶行业形势。我国是世界合成橡胶生产和消费第一大国,目前主要合成橡胶[包括 SBR、丁二烯橡胶、NBR、丁基橡胶(IIR)、CR、异戊橡胶(IR)、三元乙丙橡胶(EPDM)和丁苯热塑性弹性体]生产能力达到 510 万 t,占世界合成橡胶生产能力的 27%;2013 年我国主要合成橡胶产量 297.2 万 t(其中 SBR 111.0 万 t,丁二烯橡胶

81.2 万 t, NBR 14.2 万 t, IIR 9.9 万 t, CR

4.5 万 t, IR 和 EPDM 均 2 万 t, 丁苯热塑性弹性体

72.4 万 t),进口量 126.0 万 t,出口量 15.0 万 t;我国主要合成橡胶产品质量不断提升,基本品种产量满足市场需求,NBR 和 CR 高品质、高档次产品逐渐进入市场。我国合成橡胶行业目前存在的主要问题是产能严重过剩(乳聚合成橡胶生产装置开工率不到 60%)、主要原料丁二烯供需不配套(2013 年产量与需求量缺口 40 万 t)、产品价格大幅降低,主要原因是前一时期合成橡胶的高利润吸引其他行业投资建设合成橡胶装置、合成橡胶生产企业所在地政府追求高经济增长率、行业同质化产品项目重复建设严重、世界天然橡胶(NR)产量过剩和价格降低对合成橡胶产生联动效应。预计 2014 年我国主要合成橡胶产量将降至约 290 万 t,进口量约 122.0 万 t,出口量

约 14.0 万 t。今后一段时间由于 NR 产能依然过剩、国外合成橡胶产能扩大、主要原料丁二烯产量依然不足等问题,合成橡胶市场形势依然严峻。但我国轮胎和橡胶制品行业的产能扩张和产品质量提升将推动高性能和新牌号胶种的发展,这为合成橡胶产业技术升级、产品提质创造了利好条件。

参会企业交流了 SBR、NBR 和 CR 的生产情况。2013—2014 年我国乳聚丁苯橡胶生产企业共 10 家,装置开工率约 60%,产品以 SBR1502, SBR1712 和 SBR1500E 为主,产品质量较好,但品种较少,充油产品产量不能满足国内需求;溶聚丁苯橡胶生产企业共 5 家,装置开工率约 20%,产品品种较多,但质量有待提高;NBR 生产企业共 5 家,装置开工率约 70%,低档产品产能过剩,高档产品依赖进口;CR 生产企业共 2 家,中、低档产品产量满足国内需求,高档产品部分进口。

会议共发表论文 73 篇。与会专家认为,SBR 的技术发展方向是开发环保型和新型充油产品,加强产品质量控制,提高单体转化率,采用新型引发剂和终止剂,降低生产能耗,提高排放物回收利用率;NBR 的技术发展方向是开发氢化丁腈橡胶、超高丙烯腈含量 NBR、粉末 NBR、羧基丁腈橡胶和聚稳 NBR 等新产品,研究 NBR 共混或共沉、多元共聚、功能化改性,通过引入第三单体、优化胶乳体系、采用相对分子质量调节剂等改进聚合配方,加强聚合门尼粘度控制;CR 的技术发展方向是开发羧基氯丁橡胶(胶乳)和溴化氯丁橡胶等功能性产品,引入新型乳化体系,提高副产物的回收利用率。

本次会议全面交流了 SBR、NBR 和 CR 的生产技术以及市场信息,会议内容对 SBR、NBR 和 CR 的研发、生产和应用具有指导作用。

(北京橡胶工业研究设计院 黄家明)