

丙烯酸酯橡胶的生产应用与市场

金 霖

1 概述

丙烯酸酯橡胶简称 ACM,是以丙烯酸酯为主单体经共聚而得的弹性体,其主链为饱和碳链,侧基为极性酯基。由于特殊结构赋予其许多优异的特点,如耐热、耐老化、耐油性能、耐臭氧、抗紫外线等性能,力学性能和加工性能优于氟橡胶和硅橡胶,其耐热氧化性和耐油性优于丁腈橡胶。被广泛应用于各种高温、耐油环境中,成为近年来汽车工业着重开发推广的一种密封材料,特别是用于汽车的耐高温油封、曲轴、阀杆、汽缸垫、液压输油管等,目前国内需求几乎全部依赖进口。

2 组成

丙烯酸酯橡胶的共聚单体可分为主单体、低温耐油单体和硫化点单体等 3 类单体。

主单体,常用的主单体有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯等。随着侧酯基碳数增加,耐寒度增加,但是耐油性变差,为了保持 ACM 良好耐油性,并改善其低温性能,便合成一些带有极性基的低温耐油单体。

低温耐油单体,传统的采用丙烯酸烷氧醚酯参与共聚,得到的 ACM 耐寒温度为 -30°C 以下;之后工业生产中又选用丙烯酸甲氧乙酯为共聚单体生产耐寒型 ACM,进一步降低使用温度;近年来国外专利报道使用丙烯酸聚乙二醇甲氧基酯、顺丁烯二酸二甲氧基乙酯等作为低温耐油单体效果更好;杜邦公司采用乙烯与丙烯酸甲酯溶液共聚,将乙烯引入聚合物主链,可以明显提高产品的低温屈挠性等。

硫化点单体,为了使 ACM 易于硫化处理,因此还必须加入一定量的硫化点单体参与共聚。一般硫化点单体的含量小于 5%,硫化点单体按反应活性点可分为含氯型、环氧型、羧基型和双键型

等。其中目前工业化应用的主要有含氯型的氯乙炔丙烯酸酯、环氧型甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油酯、双键型的 3-甲基-2-丁烯酯、羧酸型的顺丁烯二酸单酯或衣糠酸单酯,另外还有专利报道采用乙酰乙酸烯丙酯等。

3 合成与加工

ACM 的合成常见的方法有 3 种。一是溶聚法,是用乙烯-丙烯酸酯在 BF_3 存在下,以卤代烃作溶剂,形成乙烯-丙烯酸酯共聚物,目前美国杜邦公司和日本住友化学多采用高温、高压的溶聚法生产。二是悬浮聚合,以乙烯-丙烯酸酯-醋酸乙烯酯为单体经过悬浮聚合法合成,该法目前应用较少。三是乳液聚合,乳液聚合是目前生产 ACM 的主要方法,主要由于该工艺设备简单,易于实施;另外一方面 ACM 目前主要用于高温耐油密封制品,不要求有过高的低温屈挠性能,如果期望低温耐油性能,可以通过低温耐油单体的分子内增塑来实现。

乳聚法合成 ACM 体系中,乳化体系和用量将影响聚合过程中的稳定性、最终转化率、分子量分布、生胶加工性能甚至硫化胶的物理性能,因此要加入许多助剂,如乳化剂、引发剂、分子量调节剂和凝聚剂等。一般选用阴离子或阴离子/非离子复合型乳化剂;油溶性引发剂异丙苯过氧化氢,水溶性引发剂过硫酸盐过氧化氢和叔丁基过氧化氢等;选用叔十二烷基硫醇做分子量调节剂等。另外乳聚法 ACM 的干燥方式,不同公司也会选用不同方式,如美国氰胺公司、日本瑞翁公司采用挤出干燥工艺,日本东亚油漆公司则为烘干产品。

ACM 的加工主要选用适合的硫化单体和一些助剂。以改善和保持 ACM 的优异性能。除上述介绍的硫化点单体外,硫化体系中还应有促进

剂、交联剂、加工补强剂、防老剂、防焦剂、润滑剂和增塑剂等。促进剂一般可选用氨基甲酸盐类促进剂；交联剂一般选用多氨、有机羧酸铵盐、二硫代甲酸盐、季铵盐/脲体系等；选用炭黑、白炭黑和硅藻土作为补强剂；防老剂可以使用 4010NA、4020 等对苯二胺类防老剂；防焦剂用最常用的 N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺(CTP)；选用脂肪酸、石蜡、硅油、低分子聚乙烯作润滑剂；增塑剂常用高沸点酯类。

为了突出或改善 ACM 的性能，近年来对 ACM 进行改性，或者选用 ACM 对其他弹性体改性成为加工应用的研究热点之一。主要有，一是丙烯酸酯类热塑性弹性体(AC-TPE)，将含有柔性丙烯酸酯链段作弹性相用于合成热塑性弹性体，目前热固性 ACM 的塑性化已成为竞相开发热点，AC-TPE 已成为汽车用高温耐油的重要品种；二是含硅型 ACM，将有机硅引入 ACM 可以改善低温性能，先合成含乙烯基的有机硅乳液，然后以丙烯酸酯单体在硅乳液上接枝得到硅/ACM 复合胶；三是含氟 ACM，氟橡胶是一种性能优异的特种橡胶，国内外研究使用氟橡胶与 ACM 高温胶共混硫化，可以明显改善氟橡胶的加工性能，并降低其生产成本；四是与丁腈橡胶共混，丁腈橡胶耐高温性能差，丁腈橡胶与 ACM 共混改性后，可以明显提高硫化胶的耐高温性能。

4 生产与应用

ACM 生产与消费主要集中在欧、美、日等发达国家和地区，其中日本生产企业最多、牌号也最全。主要生产公司有美国的杜邦、固特里奇、氰胺公司，加拿大的 Polysar 公司，日本的合成橡胶、瑞翁、住友化学、电器化学、日信化学、东亚油漆、油封公司等，德国拜耳公司，意大利的 Montedison 公司等。我国自 20 世纪 80 年代初先后有北京化工大学、北京化工研究院、四川大学、沈阳和咸阳橡胶制品研究所等单位进行研究与开发。目前国内主要生产企业有吉林市油脂化学工业公司、苏州助剂厂、成都青龙丙烯酸酯橡胶厂、核工业部建设核峰化工总厂、成都化肥厂化工分厂和北京通县通运工业集团公司高分子材料公司等。主要产品牌号有标准型 AR-100、耐寒型 AR-200、AR-300，年生产能力约为 2000t 左右，年产量在

1000t 以上。

由于汽车速度提高导致发动机室温升高，汽车配件的使用环境温度通常要达到 150℃ 以上，另外无铅含醇燃料和无氟制冷剂的使用，对汽车配件的耐油性和耐化学药品性提出更高要求。与其他耐油橡胶相比，ACM 具有性能/价格比最优的特点，长期使用温度 180℃，短期使用温度为 210℃，在各种润滑油、燃料油中膨胀率较低，小于 10%，以汽车变速箱用 ACM 制品密封件为例，可以连续行驶 15~20 万 km 不漏油；而丁腈橡胶虽然能够耐燃料油，但是耐老化性能和耐温性能较差，汽车用丁腈橡胶密封制品连续使用温度仅为 106℃，变速箱用密封件连续行驶 8000~10000km 就开始漏油，氢化丁腈橡胶虽然具有很好的耐老化功能，耐高温性能也较好，但不能超过 140℃，而且价格较贵；氟橡胶耐温度性能超过 200℃，耐油性能也很好，但是加工困难，价格昂贵；硅橡胶的耐高温、低温性能优异，但是力学性能差，不易加工，且价格较高。因此以前用丁腈橡胶和氯丁橡胶制备的传统配件不能适应现代汽车的要求，而且氟橡胶和硅橡胶使用不经济，因此 ACM 将逐渐替代这些产品成为汽车用胶尤其是密封件用胶的主要品种。

ACM 制品目前主要应用在汽车工业，其主要制品有轴封，包括前后曲轴、操作手柄、小齿轮、速度器、传动轴接头、伺服盖等油封，变速箱中活塞密封、立式离合器及变速箱手动操纵杆密封，阀杆密封，O 型圈，油盘密封垫，支重轮密封，轴承防尘罩，气动刹车滑行控制密封，电绝缘制品包括电点火电缆、火花塞套，散热管胶管等。另外 ACM 还不断应用于高压电力电缆和地下掩埋电缆护套、电器制件的胶辊、传动带和胶管等。

目前我国在汽车上应用最多的是各种高温耐油密封件，根据我国汽车生产和保有规模推算出其需求量，根据我国汽车工业“十五”规划数据(不含农用车)显示，2005 年我国汽车保有量将分别达到 2198~2335 万辆，需求量将达到 289~336 万辆；2010 年我国汽车保有量将分别达到 3100~3315 万辆，需求量将达到 389~472 万辆。目前国内主要轿车、客车和载重货车平均每辆车消费 ACM 约为 0.8kg 左右，根据有关报道，2003 年我国还将有 10 款新型家庭轿车下线，而且合资建设

的汽车生产线越来越多,个人购车持续火爆,汽车的产销量将会突破上面的统计数据。

根据橡胶协会统计数据显示,2005年和2010年我国汽车生产需要 ACM 将分别达到 0.33 万 t 和 0.60 万 t,社会维修量需要消耗的 ACM 将分别达到为 0.51 万 t 和 0.8 万 t,因此预计我国 2005 年和 2010 年国内汽车工业对 ACM 的年需求将分别达到 0.84 万 t 和 1.4 万 t,这还不包括国内出口的密封件制品对 ACM 的消耗。根据近年来汽车尤其是轿车工业的迅猛发展和我国密封件大量加工与出口形势,业内人士认为国内需求量将大大超过上述的预测数据,未来 3~5 年内将是我国 ACM 需求的高峰期。目前我国大部分密封件制品厂所用的 ACM 主要依赖进口,产品以美国和日本产品为主,进口价格在每吨 6 万元左右,而从国内部分生产企业透露成本来看,丙烯酸酯单体的原料成本在每吨 1.0~1.2 万元之间,因此可以看出进口 ACM 的利润相当可观。

5 结束语

基于上述,目前国内产量与需求量相比存在较大缺口,国内 ACM 不仅产量小,而且生产规模

小、设备简陋、产品稳定性低、品种牌号少,远远满足不了国内汽车工业发展对 ACM 的需求。针对目前国内生产与市场现状,对我国 ACM 工业提出以下简要建议:

1. 要加快我国 ACM 的产业化进程。目前国内多家科研单位成功开发出 ACM 合成技术,据有关资料,投资建设年产 2000t 的 ACM 生产装置,总投资额约为 2000 万元左右,年产值可以达到 1 亿元,具有非常可观的经济效益。因此无论从国内汽车工业的需求还是投资附加值来看,我国开发生产 ACM 具有广阔的市场前景和良好的经济效益。

2. 在完善国内 ACM 合成与加工技术的同时,不能因为国内 ACM 产量少而忽视 ACM 应用技术和改性的研究,加快 ACM 的应用进程将极大促进我国 ACM 的发展。

3. 由于国内合成技术生产出的产品牌号普通且单一,在坚持自行开发的前提下,有条件的企业尤其是一些大型汽车零部件生产企业可以通过合作、合资等多种方式引进一套技术先进、规模较大的 ACM 生产线,这是非常具有发展前景的。

山东玲珑出口轮胎市场获益

近期,山东玲珑橡胶有限公司将出口轮胎的重点由东南亚、非洲、中东、中南美洲等国家和地区,转向了欧美市场,并从中获益。2004 年 1~2 月共收到国外新老用户的订单 1000 多万美元,比去年同期增长 2 倍。

2003 年,玲珑克服非典及伊拉克战争对轮胎销售市场的影响,通过开展网上招商、电传联络、发布贸易信息等新手段,全年对外贸易完成出口创汇额 4000 万美元。进入 2004 年以来,他们认真分析国外轮胎销售市场形势,对比自身发展的优势,通过实地考察和论证,决定将出口轮胎的重点方向调整为欧美市场。一是随着科技进步和信息化建设,企业已经拥有了高科技的研发能力,能

够根据欧美市场的需求信息随时开发出科技含量高的全钢和半钢子午线轮胎。二是欧美市场同已开发的东南亚、非洲、中南美洲等国家和地区相比有很大的发展潜力,且有价格上的优势,具备与国外品牌轮胎竞争的实力,从而扩大品牌的影响,做大做强企业。三是玲珑作为民营企业,2003 年已经跻身于世界轮胎 45 强,内部机制比较灵活,从决策到执行效率高,没有过多的中间环节制约,比国营企业拥有更多的自主权,对市场反应的速度快,能适应欧美快速多变的市场需求。

通过参加广交会、世博会以及网上平台宣传等渠道和方式,在巩固原来老市场的基础上,全线出击,使子午线轮胎产品很快打入了德国、美国、英国、加拿大等欧美市场,并取得了良好的开端。

刘纯宝