

氯化聚乙烯/丁腈橡胶汽车通气胶管胶料的配方设计

张瑞造, 陈金巧

(天津听中和胶业有限公司, 天津 301721)

摘要: 介绍氯化聚乙烯(CPE)/丁腈橡胶(NBR)汽车通气胶管胶料的配方设计, 着重考察其耐ASTM 903#油性能。胶料的优化配方为: CPE702P, 70; NBR1052, 30; 炭黑N330, 35; 硅粉B66, 55; 增塑剂DOP, 25; 氧化镁, 10; 防老剂RD, 1; 硬脂酸钡, 3; 硫化剂C-4N, 3; 助交联剂TAIC-70, 6。该配方胶料制造的汽车通气胶管可在恶劣环境中长期工作。

关键词: 氯化聚乙烯; 丁腈橡胶; 胶管; 耐油性能; ASTM 903#油

氯化聚乙烯(CPE)具有优异的耐热性能、阻燃性能、耐化学介质性能、耐老化性能及高填充性, 加工性能好, 能够满足多种设计要求, 广泛应用于线缆、胶管和胶带等橡胶制品。CPE在汽车胶管中已用于进气胶管、制动胶管、空调胶管和动力转向胶管等, 其应用范围还在不断扩大。

本项目开发的是韩国某品牌汽车用通气胶管, 采用该汽车企业MS 263-76工程材料规范, 要求主体材料使用CPE。该通气胶管为单层带加强筋的异型结构, 采用注射硫化工艺生产。该通气胶管的安装位置和工作环境比较苛刻, 因此MS 263-76对胶管提出了耐油性能要求。CPE耐ASTM 901#油和5W/40机油性能较好, 但耐ASTM 903#油性能欠佳。本工作在设计汽车通气胶管胶料配方时着重考察了胶料的ASTM 903#油性能。

1 实验

1.1 主要原材料

CPE, 牌号702P, 美国杜邦公司产品; 丁腈橡胶(NBR), 牌号1052, 南帝化学工业股份有限公司产品; 炭黑N330和N774, 天津卡博特炭黑有限公司产品; 硅粉B66, 安徽阜阳利普化工有限公司产品; 硫化剂C-4N, 黄岩东海化工有限公司产

品; 助交联剂TAIC-70, 上海科显化工原料有限公司产品; 氧化镁, 邢台市镁神化工有限公司产品; 助交联剂HAY-2, 华星(宿迁)化学有限公司产品; 硬脂酸钡, 天津市郎湖化工有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

塑炼机和KL-6型开炼机, 佰弘机械有限公司产品; UM2050型门尼粘度计, 台湾优肯科技股份有限公司产品; M-2000FA型硫化仪和AI-7000S型电子拉力试验机, 高铁检测仪器有限公司产品; 50 t平板硫化机, 青岛君林机械有限公司产品; LX-A型橡胶硬度计, 上海六菱仪器厂产品; H-RUL-45型热老化箱, 昆山九丰精密机械有限公司产品。

1.3 试样制备

塑炼机辊温升至100℃, 将辊距调至最小, 加入CPE塑炼至无颗粒时即塑炼均匀。塑炼均匀的CPE在开炼机上包辊(辊温50℃), 依次加入氧化镁、硬脂酸钡、炭黑、硅粉和增塑剂等, 最后加入促进剂和硫化剂, 混炼均匀, 薄通, 打三角包, 下片。胶料停放24 h后再返炼、出片。

1.4 性能测试

胶料邵尔A型硬度按GB/T 531—2008测试, 拉伸应力应变性能按GB/T 528—2009测试, 耐液

体性能按GB/T 1690—2010测试,耐热空气老化性能按GB/T 3512—2001测试,压缩永久变形按GB/T 7759—1996测试。

2 结果与讨论

2.1 原材料选择

2.1.1 硫化剂

CPE为饱和橡胶,用普通硫黄硫化体系不能有效硫化。CPE采用的硫化剂主要有硫脲类、过氧化物类、噻二唑类和三唑二巯基胺盐类等。硫脲类硫化剂在国外已淘汰,在国内用量也逐年下降。过氧化物类硫化剂成本低,硫化速度较快,比较适合在155~180℃下硫化,但过氧化物类硫化剂不适用于微波硫化等工艺,应用有局限性。噻二唑类与三唑二巯基胺盐类硫化剂硫化效果较好,但焦烧时间短,半成品贮存时间短。

近年推出的新型噻二唑衍生物硫化剂备受关注,其硫化效果好,但化学成分不明、价格高。国内开发的噻二唑衍生物类硫化剂C-4N硫化速度适中,能适应各种硫化工艺,硫化胶物理性能优良。

本配方硫化剂选用硫化剂C-4N。硫化剂C-4N用量对CPE胶料性能的影响见表1。从表1可以看出,当硫化剂C-4N用量为3份时,胶料的拉伸性能、耐老化性能和耐ASTM 903#油性能较好。

2.1.2 氧化镁

氧化镁是CPE胶料的重要配合剂。在CPE胶料中,本身呈碱性的氧化镁可以用作吸酸剂,吸收胶料加工过程中产生的氯化氢。用量较大的氧化镁可促进CPE硫化,起硫化促进剂的作用;在制品长期使用过程中,氧化镁可阻止CPE降解老化,起热稳定剂的作用。氧化镁对CPE的硫化速度、交联密度及物理性能影响很大。一般情况下,在CPE中氧化镁用量较大。

氧化镁用量对CPE胶料性能的影响见表2。从表2可以看出,氧化镁用量为10份时,胶料的综合性能较好。

2.1.3 助交联剂

单独使用硫化剂C-4N的胶料性能未达到预期效果,需要添加助交联剂进一步提高胶料的交联

表1 硫化剂C-4N用量对CPE胶料性能的影响

项 目	硫化剂C-4N用量/份		
	2.5	3.0	3.5
硫化胶性能 (170℃×20 min)			
邵尔A型硬度/度	69	70	71
拉伸强度/MPa	13.1	14.3	13.6
拉断伸长率/%	569	500	468
100℃×70 h热空气老化后			
邵尔A型硬度变化/度	+4	+2	+4
拉伸强度变化率/%	-6.8	-4.3	-0.5
拉断伸长率变化率/%	-24.2	-19.4	-21.0
ASTM 903#油浸泡 (100℃×70 h) 后			
邵尔A型硬度变化/度	-41	-39	-38
拉伸强度变化率/%	-47.8	-49.0	-47.6
拉断伸长率变化率/%	-44.2	-39.9	-40.6
体积变化率/%	+73.3	+68.8	+70.3

注:配方为CPE, 100; 炭黑N774, 30; 硅粉B66, 60; 氧化镁, 5; 增塑剂DOP, 25; 硬脂酸钡, 3; 防老剂RD, 1; 硫化剂C-4N, 变量。

表2 氧化镁用量对CPE胶料性能的影响

项 目	氧化镁/份		
	5	10	15
硫化胶性能 (170℃×20 min)			
邵尔A型硬度/度	70	70	72
拉伸强度/MPa	14.3	15.3	13.8
拉断伸长率/%	499	480	465
ASTM 903#油浸泡 (100℃×70 h) 后			
邵尔A型硬度变化/度	-39	-38	-38
拉伸强度变化率/%	-49.0	-46.6	-47.6
拉断伸长率变化率/%	-39.9	-38.7	-40.7
体积变化率/%	+68.8	+67.3	+66.9

注:配方为CPE, 100; 炭黑N774, 30; 硅粉B66, 60; 增塑剂DOP, 25; 防老剂RD, 1; 硬脂酸钡, 3; 硫化剂C-4N, 3; 氧化镁, 变量。

密度。CPE硫化的助交联剂主要有TAC, TAIC, HAV-2和TMPTMA等。

选用助交联剂HAV-2和TAIC-70进行对比试验,结果见表3。从表3可以看出,与加入2.5份助交联剂HAV-2的胶料相比,加入2.5份助交联剂TAIC-70的胶料浸泡ASTM 903#油后的体积变化率

表3 助交联剂品种对CPE胶料性能的影响

项 目	助交联剂	
	HAV-2	TAIC-70
硫化胶性能 (170 °C × 20 min)		
邵尔A型硬度/度	73	72
拉伸强度/MPa	10.2	12.1
拉断伸长率/%	549	397
ASTM 903 [#] 油浸泡 (100 °C × 70 h) 后		
邵尔A型硬度变化/度	-40	-32
拉伸强度变化率/%	-39.2	-26.9
拉断伸长率变化率/%	-34.1	-30.4
体积变化率/%	+75.6	+59.2

注：配方为CPE，100；炭黑N774，30；硅粉B66，60；增塑剂DOP，25；氧化镁，10；防老剂RD，1；硬脂酸钡，3；硫化剂C-4N，3；助交联剂（变品种），2.5。

较小，耐ASTM 903[#]油性能明显提高。

选择助交联剂TAIC-70进行变量试验，结果见表4。从表4可以看出，随着助交联剂TAIC-70用量增大，ASTM 903[#]油浸泡后胶料的硬度变化、拉伸强度变化率和体积变化率减小，胶料的耐油性能明显提高；助交联剂TAIC-70用量为6份时，胶料的综合性能较好。

2.1.4 CPE与NBR并用

众所周知，NBR的耐油性能极佳，为提高CPE

表4 助交联剂TAIC-70用量对CPE胶料性能的影响

项 目	助交联剂TAIC-70用量/份		
	3	4	6
硫化胶性能 (170 °C × 20 min)			
邵尔A型硬度/度	73	73	73
拉伸强度/MPa	12.5	12.3	11.1
拉断伸长率/%	373	413	395
ASTM 903 [#] 油浸泡 (100 °C × 70 h) 后			
邵尔A型硬度变化/度	-25	-20	-19
拉伸强度变化率/%	-34.4	-32.5	-30.6
拉断伸长率变化率/%	-32.2	-30.7	-31.8
体积变化率/%	+55.6	+55.0	+53.3
压缩永久变形 (压缩率25%，100 °C × 70 h) /%	50.89	50.28	48.42

注：配方为CPE，100；炭黑N774，30；硅粉B66，60；增塑剂DOP，25；氧化镁，10；防老剂RD，1；硬脂酸钡，3；硫化剂C-4N，3；助交联剂TAIC-70，变量。

胶料的耐油性能，用30份NBR等量替代CPE，并用胶性能见表5。对比表4和5可以看出：加入NBR后胶料性能变化较大，硬度明显降低，拉断伸长率增大，ASTM 903[#]油浸泡后体积变化率减小；硫化温度从170 °C升高到180 °C，胶料的耐ASTM 903[#]油性能提高。

表5 CPE/NBR并用胶性能

项 目	硫化条件	
	170 °C × 20 min	180 °C × 20 min
邵尔A型硬度/度	59	62
拉伸强度/MPa	11.0	9.4
拉断伸长率/%	607	431
ASTM 903 [#] 油浸泡 (100 °C × 70 h) 后		
邵尔A型硬度变化/度	-21	-19
拉伸强度变化率/%	-40.0	-35.6
拉断伸长率变化率/%	-48.1	-38.3
体积变化率/%	+44.1	+40.8

注：配方为CPE，70；NBR，30；炭黑N774，30；硅粉B66，60；增塑剂DOP，25；氧化镁，10；防老剂RD，1；硬脂酸钡，3；硫化剂C-4N，3；助交联剂TAIC-70，6。

2.2 配方优化

CPE与NBR并用后胶料硬度下降，需要调整补强体系，采用炭黑N330替代炭黑774，并适当调整硅粉B66用量。

最终确定的优化配方为：CPE702P，70；NBR1052，30；炭黑N330，35；硅粉B66，55；增塑剂DOP，25；氧化镁，10；防老剂RD，1；硬脂酸钡，3；硫化剂C-4N，3；助交联剂TAIC-70，6。

优化配方胶料性能见表6。从表6可以看出，优化配方胶料的性能达到MS263-76要求。

3 结论

(1) 汽车通气胶管的优化配方为：CPE702P，70；NBR1052，30；炭黑N330，35；硅粉B66，55；增塑剂DOP，25；氧化镁，10；防老剂RD，1；硬脂酸钡，3；硫化剂C-4N，3；助交联剂TAIC-70，6。

(2) 优化配方胶管胶料的拉伸性能、耐热老

表6 优化配方胶料的性能

项 目	实测值	MS 263-76	项 目	实测值	MS 263-76
硫化胶性能 (180 °C × 20 min)			拉断伸长率变化率/%	- 17.3	≥ - 40
邵尔A型硬度/度	69	70 ± 5	体积变化率/%	- 8.9	- 15~+5
拉伸强度/MPa	11.9	≥ 10	ATSM 903#油浸泡 (100 °C × 70 h) 后		
拉断伸长率/%	366	≥ 250	邵尔A型硬度变化/度	- 19	- 20~0
压缩永久变形 (100 °C × 70 h) /%	37.1	≤ 40	拉伸强度变化率/%	- 28.9	≥ - 45
100 °C × 70 h热空气老化后			拉断伸长率变化率/%	- 38.1	≥ - 50
邵尔A型硬度变化/度	10	0~15	体积变化率/%	39.5	0~45
拉伸强度变化率/%	11.3	≥ - 20	5W/40机油浸泡 (100 °C × 70 h) 后		
拉断伸长率变化率/%	- 22.3	≥ - 60	邵尔A型硬度变化/度	4	- 5~+15
ATSM 901#油浸泡 (100 °C × 70 h) 后			拉伸强度变化率/%	- 4.5	≥ - 20
邵尔A型硬度变化/度	8	- 5~+15	拉断伸长率变化率/%	- 27.2	≥ - 40
拉伸强度变化率/%	10.5	≥ - 20	体积变化率/%	- 3.6	- 10~+10

化性能、耐油性能达到MS263-76要求, 采用该配方

胶料制备的汽车通气胶管可在恶劣环境中长期工作。

Formulation Design of CPE/NBR Compound for Car Air Hose

Zhang Ruizao, Chen Jinqiao

(Tianjin Xinzonghe Rubber Co., Ltd., Tianjin 301721, China)

Abstract: In this paper, the formulation of car air hose was designed using CPE/NBR and the resistance to ASTM 903# oil was evaluated. The optimized formulation was as follows: CPE702P, 70; NBR1052, 30; carbon black N330, 35; silica B66, 55; plasticizer DOP, 25; magnesia, 10; antioxidant RD, 1; barium stearate, 3; curing agent C-4N, 3; co-agent TAIC-70, 6. The car air hose showed long service life in harsh environment.

Keywords: CPE; NBR; hose; oil resistance; ASTM 903# oil

信息·资讯

日本炭黑价格上调

国际原油价格上扬、日元持续走弱致使炭黑原料油采购成本大幅增长。为了确保稳定供货, 日本炭黑生产商纷纷提高炭黑价格。从2015年7月1日起, 日本东海炭素公司所有炭黑品种的售价每吨上调1.3万日元(约合人民币650

元); 从2015年8月1日起, 日本旭炭黑公司所有炭黑品种的售价每吨上调1.35万日元(约合人民币680元); 三菱化学公司和新日化炭黑公司也准备跟进调价。

郭隽奎