

乙华平橡胶在汽车耐高温胶管中的应用研究

卞国平,董道理

(中车集团南京七四二五工厂,江苏 南京 210009)

1 前言

随着汽车工业的飞速发展,汽车整车性能不断提高,对汽车使用的橡胶胶管也提出了更高的要求。如橡胶胶管的耐高温性能和耐介质性能应满足橡胶胶管必需经受住发动机排出的高温介质和周围高温环境考验。通常我们制造汽车胶管的主体材料为丁腈橡胶、氯丁橡胶,天然橡胶、三元乙丙橡胶等,温度只能在 150℃ 以下使用。据我们所知,能够在 170℃ 左右环境中使用的橡胶屈指可数。针对汽车客户要求研制耐 170℃ 左右的高温胶管产品势在必行。德国拜耳公司生产新型橡胶材料乙华平的出现,给制造耐高温胶管的材料选择提供更广泛的范围。据资料介绍,乙华平橡胶(EVM)是由乙烯和醋酸乙烯以不同的比例,采用中压溶液聚合方法共聚而成,醋酸乙烯基(VA)含量较高达 40%~80%。

分子结构中饱和的次甲基主链使聚合物具有优越的耐热性、耐天候老化性,耐高温达 175℃。侧基 VA 极性基团使聚合物具有很好的耐油性。耐油性相当于丙烯腈含量 26% 的丁腈橡胶。乙华平橡胶在汽车胶管方面的应用目前国内尚未见报道。本文主要是探讨各种配合剂对德国拜耳公司生产的乙华平橡胶的物理性能影响。并对乙华平橡胶在汽车胶管方面的应用进行研究。

2 实验

2.1 主要原材料

乙华平橡胶(EVM),德国拜耳公司生产,商品牌号 levapien VPKA8748;氧化镁,莱茵化学公司出品;硫化剂 Peroxyom F40,日本 NOF 公司。

三异氰酸三烯丙脂(TAIC),日本 NOF 公司;过氧化二异丙苯 DCP,茂名石油化工公司出品;快压出炭黑 N550,上海卡博特化工有限公司;高耐磨炭黑,宝马牌,苏州炭黑厂产品;半补强炭黑,火炬牌四川省川南矿区泸州炭黑厂产品;炭黑 N990,美国 J. M. Huber 产品;硬脂酸,3 级,南京油脂化工厂;低分子聚乙烯(PE),扬子石油化工公司出品;癸二酸二辛酯(DOS),天津中河化工厂出品。

2.2 主要试验设备

XK-160 型炼胶机,上海橡胶机械厂产品;XL-50 型橡胶拉力试验机,广州试验仪器厂产品;LX-A 型橡胶硬度计,上海化工机械四厂产品;401A 型老化试验箱,上海试验仪器总厂产品;SJCW-4 脆性温度试验台,上海化工机械四厂产品;DT-100 电光分析天平,上海天平仪器厂产品;L-II 硫化仪,北京实验仪器厂产品;平板硫化机 250×250,蒸汽式南京橡胶机械厂产品。

2.3 试样制备

混炼温度 50~60℃,生胶投入炼胶机,待胶料温度均匀且包辊后加入 PE 再缓慢加入 1/3 填料、硬脂酸、软化剂+1/3 填料+防老剂,水解剂+1/3 填料清扫底盘,最后加入硫化剂,吃净粉料,打两个三角包,两个扁包。调整辊距为 0.5 mm 左右,薄通两次,再次调整辊距为 2.5 mm 左右下片。停放 24h 后取样测试未硫化胶的特性和硫化试样。硫化条件为 160℃×30min。硫化后试样在标准室温下停放 24h 后,进行各项性能测试。

3 结果与讨论

3.1 不同的硫化体系对 EVM 混炼胶物理性能影响

前面已介绍了 EVM 是饱和橡胶,其分子结构中主链为不含双键饱和直链,常规硫化剂硫黄对其不起作用。因此选择过氧化物用于 EVM 橡胶硫化。不同过氧化物硫化体系对 EVM 混炼胶物理性能影响见表 1。

表 1 不同的硫化体系对 EVM 混炼胶物理性能影响

硫化体系	DCP/TAIC	DCP/TAC	F40/TAIC
T_{90}/min	8	8.5	13
邵尔 A 型硬度/度	80	79	82
拉伸强度/MPa	18.2	18.4	18.5
扯断伸长率/%	220	180	240
脆性温度/℃	-30.5	-29	-31.5

注:1.硫化仪测试温度为 160℃。2.配方:EVM 100;PE 2;硬脂酸 1;MgO 2;N550 60;DBP 5;防老剂 RA 2;硬脂酸钙 1;硫化剂 6/2.1。

由表 1 可以看出,几种硫化体系在同等条件下,混炼胶的正硫化点以 DCP/TAIC 为最快, T_{90} 为 8min。F40/TAIC 最慢 T_{90} 为 13min。几种硫化胶的硬度、拉伸强度、脆性温度数值都相差不大。扯断伸长率以 F40/TAIC 数值为最大 240%,DCP/TAC 为最小 180%。上述试验结果可见以 F40/TAIC 硫化体系的硫化胶综合性能较好。

3.2 硫化剂的用量变化对 EVM 混炼胶物理性能的影响

选择 F40/TAIC 硫化体系硫化 EVM 橡胶,用量变化对 EVM 混炼胶物理性能影响见表 2。

表 2 硫化剂的用量变化对 EVM 混炼胶物理性能影响

硫化剂用量	4.1/4.1	4.5/1.6	5.0/1.8	5.5/1.9	6/2.1
T_{90}/min	19	18.5	16.5	15.5	11
邵尔 A 型硬度/度	78	79	82	82	84
拉伸强度/MPa	18.8	20.5	19.8	19.7	18.5
扯断伸长率/%	200	180	180	170	140

配方:EVM 100;PE 2;硬脂酸 1;MgO 2;N550 60;Polybis56H 5;P-50 3;硫化剂变量。

由表 2 可以看出,随着硫化剂用量增加,混炼胶的正硫化点明显变化, T_{90} 数值逐渐减小,硫化速度加快;硫化胶的硬度明显增加;拉伸强度变化不大,在 F40/TAIC 为 4.5/1.6 时出现最高值 20.5MPa;扯断伸长率逐渐下降。试验结果表明,在 F40/TAIC 硫化体系中,硫化剂用量增加,硫

化胶硬度增大,断裂伸长率下降。拉伸强度在用量 4.5/1.6 时为最好。

3.3 不同品种的炭黑对 EVM 硫化胶补强效果对比

炭黑因制造的方法不同其粒子直径大小不一,显示出比表面积不同。试验选择常用具有代表性几种炭黑品种,高耐磨炭黑 N330、快压出炭黑 N550、半补强炭黑 N774、热裂法炭黑 N990 等四种炭黑作对比试验,它们对 EVM 橡胶补强性能见表 3。

表 3 不同品种的炭黑对 EVM 橡胶补强性能对比

炭黑品种	N330	N550	N774	N990
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	83	42	29	9
T_{90}/min	19	18.5	16	15
邵尔 A 型硬度/度	83	79	76	69
拉伸强度/MPa	20.5	20.5	17.8	15.6
扯断伸长率/%	220	180	180	180

配方:EVM 100;PE 2;硬脂酸 1;MgO 2;炭黑 60;Polybis56H 5;P-50 3;F40 1.5;TAIC 1.62。

由表 3 可以看出,炭黑品种的比表面积从大到小排列顺序为 N330、N550、N774、N990。同等条件下它们对 EVM 硫化胶硫化参数 T_{90} 、硬度、拉伸强度的影响差别明显。硫化参数 T_{90} 以高耐磨炭黑 N330 为最长 19min,热裂法炭黑 N990 为最短 15min。硬度以 N330 为最高 83 度,N990 为最低 69 度。拉伸强度以 N330、N550 为最大 20.5MPa。扯断伸长率以 N330 为最好 220%。从上述结果可以看出随着炭黑的比表面积增大, T_{90} 减少,硫化速度提高。高耐磨炭黑、快压出炭黑对 EVM 硫化胶补强效果显著。

3.4 不同品种增塑剂对 EVM 硫化胶性能影响对比

EVM 橡胶结构中,VA 含量低于 40%,材料性能呈热塑性弹性体特性,随着 VA 含量增加材料的性能类似橡胶特性。为了便于加工常常加入增塑剂来改善材料加工性能。增塑剂品种较多,试验选择常用增塑剂 DBP、DOS、Polybis56H 应用于 EVM 硫化胶中,试验结果见表 4。

由表 4 可以看出,胶料门尼粘度几种增塑剂相差不大。DOS 增塑后胶料硬度为最低 74 度,且扯断伸长率为最高 280%,脆性温度最好 -31.6℃。增塑效果显著。DBP 增塑后胶料性能

保持率高,耐老化性最好。

表 4 不同品种增塑剂对 EVM 硫化胶性能影响

增塑剂	Polybis56H	DOS	DBP
靴表面积 (m ² ·g ⁻¹)	83	42	29
ML(1+1)100℃	56.6	53.5	57.4
邵尔 A 型硬度/度	82	74	76
拉伸强度/MPa	17.1	15.2	15.6
扯断伸长率/%	220	280	240
压缩永久变形(150℃×72h)/%	46.4	37.3	37.5
脆性温度/℃	-25.7	-31.6	-29.5
热老化 175℃×168h			
硬度变化	+12	+18	+16
拉伸强度变化率/%	-17.5	-14.5	-10.3
伸长率变化率/%	-36.4	-28.6	-16.7

配方: EVM 100; PE 2; 硬脂酸 1; MgO 2; 炭黑 60; 防老剂 DDA 2; P-50 3; F40 6; TAIC 2.1; 硬脂酸钙 1; 增塑剂 5。

3.5 EVM 与其它橡胶并用对硫化胶耐热性能的影响

为了改善乙华平的加工工艺,降低成本,并用一些其它橡胶,其性能影响见表 5。

表 5 EVM 与其它橡胶并用对硫化胶耐热性能的影响

并用胶	EVM 100	EVM/EPDM 85/15	EVM/BR 85/15	EVM/SBR 85/15
邵尔 A 型硬度/度	81	85	85	89
拉伸强度/MPa	20.5	19.7	16.4	18.2
扯断伸长率/%	250	210	120	160
热老化 150℃×72h				
硬度变化	+8	+7	+7	+6
拉伸强度变化率/%	-10.3	-7.2	-12.1	-7.2
伸长率变化率/%	-4.0	-4.2	-33.3	25.0
脆性温度/℃	-31.5	-37	-37	-32.5
耐 1# 油体积变化/%	+1.2	+11.5	+2.7	+2.1

配方: 生胶 100; PE 2; 硬脂酸 1; MgO 2; 炭黑 60; 防老剂 DDA 2; P-50 3; F40 6; TAIC 2.1; 硬脂酸钙 4; DBP 5。

由表 5 可以看出,EVM 中并用少量 EPDM,常规机械性能变化不大,耐油性差 10%,耐寒性有所提高。EVM 中并用少量 BR 或 SBR,拉伸强度、断伸长率明显降低。耐老化后性能保持率明显降低,但耐寒性有所提高,耐油性变化较小。试验结果表明,EVM 中并用少量其它橡胶机械性能有变化,但适当配合可以改善耐寒性。

3.6 EVM 橡胶的耐热性与耐油性和其它橡胶对比

前面已介绍 EVM 橡胶具有耐热性与耐油性。试验选择耐热性较好的 EDPM、ACM、F 胶作比较耐热性;选择耐油性较好的 N240、N230 作比较耐油性(见表 6)。

由表 6 可以看出,几种橡胶在 150℃×70h 热空气老化条件下,性能保持率从高到低依此为 F 胶>EVM>ACM>EPDM,在 175℃×168h 依

然如此。在 3# 油中 100℃×70h 条件下,几种橡胶重量变化 EVM 与 N240 相差较少,比 N230 差。试验结果说明在 175℃×168h 老化条件下 EVM 的耐老化性比 EPDM、ACM 要好,比 F 胶要差。EVM 的耐油性和 N240 差不多,比 N230 略差一些。

表 6 耐油性对比

项目	EPDM ¹	ACM ²	F 胶	EVM	N240	N230
热老化 150℃×72h						
硬度变化	+8	+1	0	+8	—	—
拉伸强度变化率/%	-7.1	+9.2	+1	-9.7	—	—
伸长率变化率/%	-13.3	-25	0	-4	—	—
热老化 175℃×168h						
硬度变化	龟裂	+10	-3	+16	—	—
拉伸强度变化率/%	龟裂	-23	-3	-10.3	—	—
伸长率变化率/%	龟裂	-45	-8	-16.7	—	—
100℃×72h 3# 标油						
重量变化 ΔW/%	—	—	—	+27.6	+30.1	+9.2

注:1. EPDM 采用过氧化物硫化。2. ACM 采用二段硫化,一段 170℃×5min,二段 150℃×4h。

4 应用实例

4.1 耐高温空气胶管的胶料配方

某汽车公司最新推出新型发动机的载重车,要求压缩空气胶管在 170℃条件下老化 168h 后,胶管承受 3MPa 压力无泄漏。根据以上情况经过试验设计出最佳配方如下见表 7。

表 7 耐高温空气胶管的胶料

项目	实测性能数据
邵尔 A 型硬度/度	76
拉伸强度/MPa	15.6
扯断伸长率/%	240
热老化 175℃×168h	
硬度变化	+16
拉伸强度变化率/%	-10.3
伸长率变化率/%	-16.7
150℃×72h 3# 标油重量变化 ΔW/%	+35.5

配方: EVM/EPDM 100; Mg 2; 硬脂酸 1; F40 6; TAIC 2.1; DOP 5; 水解剂 P-50 3; 炭黑 N550 60; 硬脂酸钙 1; 防老剂 DDA 2; PE 2。

某汽车厂动力转向管要求胶料耐高温,胶管长期在 150℃条件下工作,胶料配方见表 8。

表 8 动力转向管配方

项目	标准	实测性能数据
邵尔 A 型硬度/度	81±5	85
拉伸强度/MPa	>16.4	16.4
扯断伸长率/%	>100	120
热老化 150℃×168h		
硬度变化/度	-10~-10	-8
拉伸强度变化率/%	-30~+30	-12.2
伸长率变化率/%	0~-50	-33.3
150℃×72h 动力转向液 AFT-220 体积变化 ΔV/%	0~+30	-21.5

配方: EVM/BR 85/15; MgO 2; 硬脂酸 1; F40 6; TAIC 2.1;
DOS 5; 水解剂 P-50 3; 炭黑 N330 60; 硬脂酸钙 4; 防老剂 DDA 2;
PE 2。

5 结论

1. EVM 的硫化体系选择 F40/TAIC, 其物理性能较好。

2. 炭黑品种对 EVM 橡胶有补强效果, 其中以高耐磨炭黑、快压出炭黑补强效果最为显著, 炭黑用量在 60 份左右为最佳。

3. EVM 橡胶对增塑剂的选择以 DOS 效果最为显著, 降低胶料硬度和压缩永久变形, 提高扯断伸长率, 改善耐低温性能。

4. EVM 与 EPDM、SBR 并用, 可以明显改善 EVM 的耐低温性能。

5. EVM 的耐油性和 N240 差不多, 比 N230 略差一些, 在 175℃×168h 条件下, EVM 比 EPDM、ACM 性能保持率要好, 比 F 胶略差些。EVM 可以用于耐 170℃左右高温胶管中。

(上接第 3 页)但需要注意的是, SSBR 的在轿车轮胎中的应用大部分应是充油橡胶。

虽然目前国内的 SSBR 市场容量较小, 市场进入仍有难度, 但随着我国国民经济的快速发展, 预计 SSBR 很快会有较好的发展前景, 其原因如下:

1. 我国汽车行业的快速发展, 带动了我国轮胎行业的技术进步, 特别是可以明显提高轿车子午线轮胎所占的结构比例, 从而提高 SBR 的用量。

2. 随着国民经济的发展, 人们生活水平不断提高, 经济状况越来越富有, 可用支配的钱不断增多, 买稍贵一些但安全、舒适且经久耐用的轮胎已成为普遍现象, 因此对高性能、高档次轮胎的需求不断增加, 必然会增大 SSBR 的用量, 同样对胶

鞋行业也是如此。

3. 人们环保意识的增加以及国家环保政策越来越严格, 势必使轮胎生产厂对降低轮胎的滚动阻力引起足够的重视, 从而提高 SSBR 的用量。

4. 国家“十一五”规划中, 电动汽车已经列入重点工程项目, 北京市已将电动汽车研究列入科技奥运的十个重大项目之中, 计划 2008 年北京将组建一支至少拥有 1000 辆电动汽车的奥运车队, 这将加快我国电动汽车的产业化进程, 对与之配套的轮胎的性能在轻量化和低滚动阻力等方面具有特定要求。

5. 国内轮胎厂品牌意识的提高, 加大了在低滚动阻力绿色轮胎和高性能轮胎方面的投入, 因此橡胶原材料的配套有利于或可以促进 SSBR 的发展。

(上接第 5 页)

在上述所列的半钢子午线轮胎设备产品目录中, 也有一部分已出口到发达国家的大型轮胎公司(或其子公司), 这说明天津赛象公司制造的半钢子午线轮胎生产设备也得到了世界各大轮胎公司的认可, 已初步跻身于国际市场。

面对成绩我们清醒地认识到, 我国的轮胎工业和橡胶行业与国际先进水平相比, 尚有较大的差距, 还有很长的路要走。对于已经研发成功并投产的全钢和半钢子午线轮胎的各种生产设备, 还要有一个不断完善提高质量水平过程, 赶超国际先进水平是一个长期和持续的任务。我们相信, 我国轮胎工业在发展乘用车子午线轮

胎的历史阶段, 开发具有我国特色的半钢乘用车子午线轮胎新产品、新工艺、新材料、新设备的进程中, 一定会有新的突破。目前公司正与国内顶尖院校合作成立子午线轮胎装备研究室, 配备了由教授、博士生导师、研究生组成的优秀团队, 正在对轿车轮胎成型检测、试验等关键设备进行系列开发与整合, 公司正在积极与国际航天领域工程控制的专家合作, 引进其先进的“非线性闭环控制理论”技术用于轮胎橡胶生产工艺设备的电气系统控制, 确保提升轮胎部件制造品质, 从而使轮胎设备制造提升一个更高层次, 以促进我国轮胎及轮胎机械制造业的发展。