

产品应用

丙烯酸酯橡胶生产 应用与市场

谢 红

(中石化南京化学工业有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要: 我国汽车工业的快速发展对丙烯酸酯的需求日益增加, 本文评述了丙烯酸酯橡胶生产, 市场需求和应用情况, 重点介绍丙烯酸酯橡胶的共混改性和加工技术, 分析现状, 并对我国丙烯酸酯工业发展现状提出了建议。

关键词: 丙烯酸酯橡胶; 生产; 应用

1 性能与组成

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。特殊的结构赋予其许多优异的特点, 如耐热、耐老化、耐油、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; 其耐热老化性和耐油性优于丁腈橡胶。丙烯酸酯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, 目前国内需求几乎全部依赖进口。

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三类单体。主单体系常用的有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯等; 低温耐油单体主要有丙烯酸烷氧醚酯、丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸聚乙二醇甲氧基酯、顺丁烯二酸二甲氧基乙酯等; 为了使 ACM 方便硫化处理, 目前工业化应用的硫化点单体主要有含氯型的氯乙酸乙烯酯、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。

2 合成

2.1 溶聚法

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。

2.2 乳液聚合

乳液聚合法是目前生产 ACM 的主要方法, 主要是由于该工艺设备简单, 易于实施, 另一方面 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和非离子复合型乳化剂如十二烷基磺酸钠; 选用油性引发剂异丙苯过氧化氢, 水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或二硫化烷基黄原酸酯作为分子量调节剂。聚合温度一般在 $50 \sim 100^\circ\text{C}$, 可以通过冷凝回流或逐渐添加单体的方式除去聚合热, 以控制聚合速度, 减少单位时间发热量。乳液聚合从水中分离出聚合物需要增加盐析工序, 因此需要添加盐析剂, 一般选用 $NaCl$ 、 $CaCl_2$ 等盐类, 也可选用 HCl 、 H_2SO_4 等酸类, 工业上常选用 $CaCl_2$ 作盐析剂, 盐析时可用聚丙烯酸钠、聚乙烯醇等作保护剂, 以防止胶粒粘结成团, 盐析后可用 $NaOH$ 溶液从胶中洗提出乳化剂, 使生胶易于硫化; 另外对乳聚法 ACM 的干燥方式, 不同公司也会选用不同方式, 如美国氟胺公司、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。另外, 合成方法也有悬浮聚合法, 是以乙烯-丙烯酸酯-醋酸乙烯酯为单体经过悬浮聚合法合成, 但是该法目前应用较少。

3 加工与改性

3.1 加工

ACM加工主要是选用适合的硫化单体和一些助剂,以保持和提升 ACM的优异性能,除前面介绍的硫化点单体外,硫化体系的选择也非常重要。由于合成 ACM时选用硫化点单体不同而需要不同的硫化体系进行交联,适当的硫化体系是保证胶料充分硫化的前提条件,目前在国内市场上销售的 ACM大部分是活性氯产品,环氧型产品很少,活性氯产品可以取消二次硫化,关键在于硫化体系和条件的选择,活性氯型 ACM最常用的硫化体系有:

1. 皂 硫黄并用硫化体系。该体系的工艺特点是工艺性能好,硫化速度较快,胶料的贮存稳定性好,但是胶料的热老化性稍差,压缩永久变形较大,常用的皂有硬脂酸钠、硬脂酸钾和油酸钠;

2. N,N'-二(亚肉桂基-1,6-己二胺)硫化体系。采用该体系的硫化胶的热老化性能好,压缩永久变形小,但是工艺性能稍差,有时会出现粘模现象,混炼胶贮存期较短,硫化程度不高,一般需要二次硫化;

3. TCY(1,3,5-三巯基-2,4,6-均三嗪)硫化体系。该体系硫化速度快,可以取消二段硫化。硫化胶热老化性好,压缩永久变形小,工艺性能一般,但对模具腐蚀性较大,混炼胶的贮存时间短,易焦烧。

三种硫化体系各有千秋,应根据实际应用情况选用。

产品配合中还应加工有加工补强剂、促进剂、交联剂、防老剂、防焦剂、润滑剂和增塑剂等。

3.2 改性

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橡胶加工应用的研究热点之一。

1. 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为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的热点,AC-TPE已成为汽车用高温耐油橡胶制品的重要胶种。

2. 不同类型 ACM之间共混改性。ACM按其耐寒性不同分为标准型(脆性温度 -12°C ,下同)、耐寒型(-24°C)、超耐寒型(-35°C)。不同

类型的 ACM一方面由于其主链结构差异,物理性能各有特点;另一方面由于极性相近,所以相容性、共硫化性较好。标准型 ACM耐热、耐油及物理性能好,但是耐低温性能差;而超耐寒型耐低温性能好,但是耐油性比较差,胶料物理性能也差,将这两类 ACM共混,胶料的综合性能得到改善,因此在要求耐热、耐油且要耐低温的应用领域,如汽车的油冷却管,不同类型的 ACM共混胶料所具有的良好综合性能可以满足其要求。

3. ACM/丁腈橡胶(NBR)共混改性。ACM和 NBR均为耐热、耐油橡胶,通过共混改性可以改善 ACM胶料的拉伸性能、加工性能并降低成本。由于这两种橡胶硫化机理、硫化剂种类和用量均不相同,共混胶的主要问题是硫化不同步, NBR的硫化速度明显快于 ACM,导致 ACM相中促进剂向 NBR相中迁移,国内外对此已进行了大量研究,并有多篇专利报道。

4. ACM/硅橡胶共混改性。硅橡胶具有优良的耐高、低温性能,但是耐油性不佳,其与“冷脆热粘”的 ACM共混,可以明显使 ACM的耐热、耐寒性能都得到提高,获得耐高、低温和耐油性之间良好平衡。值得注意的是 ACM为强极性橡胶,而硅橡胶为弱极性橡胶,因此要想办法解决共混胶相容性差、硫化速度慢的问题。日本合成橡胶公司对 ACM/硅橡胶共混改性进行了混容性及共硫化研究,开发出了理想的共混胶(QA),共混胶采用硫化剂为 1,4-双特丁基过氧化异丙苯,助硫化剂为 N,N'-间亚苯基马来酰亚胺。该共混胶具有良好的耐油和耐高低温的综合性能,是性价比最佳的改性 ACM产品,其在汽车制造中适用的部件达 12 种之多。

5. ACM/氯醚橡胶(ECO)共混。ECO与 ACM结构相似,相容性较好,且这两种橡胶的交联基团均为活性氯,硫化体系相同,共混后不会引起胶料的物理性能下降。ECO耐热性不亚于 ACM并具有较好的拉伸性能和耐寒性,ACM/ECO共混可以改善 ACM胶料的耐寒性、耐水性、弹性和拉伸强度,硫化体系采用氧化锌、氧化镁和 2-羟基咪唑啉。

6. ACM/氟橡胶(FKM)共混。FKM具有优异的耐高温、耐油性能,可以在 250°C 下长期使用,但是耐发动机油性能不如 ACM且成本远远高于

ACM ACM/FCK共混可以克服各自缺点,国内外研究使用氟橡胶与 ACM高温共混硫化,可以明显改善氟橡胶的加工性能,并降低其生产成本,得到新型耐热、耐油的材料。

4 生产与应用

ACM生产与消费主要集中在欧美日等西方发达国家和地区,其中日本生产企业最多,牌号也最全,主要生产公司有美国杜邦、固特里奇、氟胺公司、加拿大的 Polysar公司、日本合成橡胶、瑞翁、住友化学、电器化学、日信化学、东亚油漆、油封公司、德国拜耳公司、意大利的 Montedison公司等。我国自二十世纪 80年代初先后有北京化工大学、北京化工研究院、四川大学、沈阳橡胶制品研究所和咸阳橡胶制品研究所等单位进行 ACM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、核工业部建峰化工总厂、成都化肥厂化工分厂和北京通州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 5000 左右,年产量在 3500 以上。

由于汽车发动机室温升高,汽车配件的环境温度通常在 150°C 以上,另外无铅含醇燃料和无氟冷冻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的性能 价格比最优,可以长期承受 180°C 的使用温度,短期承受 210°C 的使用温度,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而不漏油;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°C ,变速箱用密封件连续行驶 8000~10000 km就开始漏油,氢化丁腈橡胶虽然具有很好的耐老化功能,耐温性能也较好,但不能超过 140°C ,而且价格较贵;氟橡胶耐温超过 200°C ,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,而使用氟橡胶和硅橡胶不经济,因此 ACM将逐渐替代

这些胶种成为汽车用橡胶制品用胶尤其密封件用胶的主要品种。

ACM目前主要应用在汽车工业,包括轴封、前后曲轴、操作手柄、小齿轮、速度器、传动轴接头、伺服盖的油封等;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形圈、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还可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其需求量。2005年国内汽车产量为 544.5 万辆,同比增长 13%;其中轿车产量为 286 万辆,同比增加了 26.9%,汽车保有量约为 3100 万辆,汽车产量已经位居世界第四位,与位居第三位的德国产量差距甚小。2006年国内汽车工业再次呈现快速发展势头,截止 2006年 11月份我国汽车产量为 665.9 万辆,同比增长 26.1%,其中轿车产量为 356.1 万辆,同比增长高达 40.3%,2006年我国汽车产量约 670 万辆,其中轿车 400 万辆,汽车保有量将达到 3500 万辆以上。未来几年我国汽车工业仍将保持较高的增长速度,预计 2010年我国汽车产量将达到 1100 万辆。根据有关报道,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 0.8 kg左右,2010年汽车生产所需 ACM消耗量将达到 0.88 万,社会维修所需 ACM消耗量将达到 1.2 万,因此预计我国 2010年国内汽车工业对 ACM的需求量将达到 2.08 万左右,尚不包括国内出口的密封件制品对 ACM的消耗量。根据近年来汽车尤其轿车工业的迅猛发展和我国密封件大量加工与出口形势来看,业内人士认为国内 ACM需求量将大大超过上述的预测数据,尤其是未来 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,以美国和日本产品为主,进口价格在每吨 5~6 万元左右,而从国内部分生产企业成本来看,丙烯酸酯单体的原料成本在每吨 1~1.2 万元之间,因此可以看出进口 ACM的利润相当可观。

5 结束语

目前国内 ACM 不仅产量小,而且存在生产规模小、设备简陋、产品稳定性低、品种牌号少,与需求量相比存在较大缺口,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 2000 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 产业的发展。

3. 由于国内合成技术生产出的产品牌号普通且单一,在坚持自主开发的前提下,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。

库珀推出新款旅行车轮胎

日前,库珀轮胎橡胶公司在美国德克萨斯州 Pearsall 地区推出了该公司最新研发成功的新型全天候优级库珀 CS4 旅行车轮胎。该款轮胎在湿路面条件下具有良好的制动性能、操纵性能和机车在快车道路径下的快速转弯性能。

库珀 CS4 旅行车轮胎可应用于轿车、微型货车和都市多功能车。据该公司市场部部长约翰先生表示,该款轮胎可提供两种全天候轮胎胎面:一种是具有 4 条条状花纹的胎面设计(T速度级),另外一种是具有 5 条条状花纹的胎面设计(H速度级和 V 速度级)。T 速度级 CS4 轮胎可得到 8 万英里的磨耗有限保修,而 H 速度级和 V 速度级的 CS4 轮胎可得到 6 万英里的磨耗有限保修。另外,库珀公司还承诺所有新购买轮胎可获得 45 天的免费路面测试。

T 速度级 CS4 轮胎的统一品质分级系统(Uniform Tire Quality Grading System, UTQG)指标为:780 A/A (640 A/A for 14—英寸),H 速度级 CS4 轮胎的该项指标为 560 A/A, V 速度级的 CS4 轮胎的该项指标为 520 A/A。

UTQG 是美国交通部制定的质量评级,相对客观的反映了轮胎的质量,大家可以用它来参照是否性价比合适。UTQG 包括三个参数,例如 200 AA A 第一个表示轮胎的耐久性,基准值 100 那么 200 的轮胎就应该比 100 的轮胎可以多跑一倍的路程;第二个是牵引力,级别是 C B A AA 最高,级别越高,牵引力越好;第三个

是温度,分别是 C B A A 级别表示轮胎的抗高温能力好,所以不能光看轮胎便宜或者贵来决定是否合适,参照一下 UTQG 是很重要的指标。

该款 CS4 轮胎可分别应用于 T 速度级 29 个规格, H 速度级和 V 速度级 31 个规格,可安装在直径为 14~18 英寸的轮辋上。库珀公司在密西西比州的 Tupelo 轮胎厂和佐治亚州 Albany 轮胎厂将生产该款轮胎。

该款轮胎在设计方面还利用了响应技术(Response Tech)和加长的三角胶技术。这不仅可以提高轮胎的操纵性能,还可以控制和提高车辆的转向性能。在设计方面,新款旅行车轮胎还应用了相关的超高性能技术。

同时,CS4 轮胎轮胎被认为是库珀公司历来推出的性能测试最优良的产品。据公司相关负责人介绍,该款轮胎已在室内经过 1 万多 l 的轮辋测试,还经过了 500 万英里路程的车辆测试。

向怀远

固特异推出 DuraGrip 轮胎

固特异轮胎公司日前宣布,该公司将推出一款新型轮胎——DuraGrip 该款轮胎具有良好的制动性能和启动性能。该款轮胎采用了独特的配方,这将大大提高轮胎的行驶里程,提高轮胎的抗湿滑性能并提供较短的制动距离。同时,该款轮胎还采用了不对称胎面花纹设计,中间部位具有两条纵向条纹,这将有助于提高轮胎在干路面条件下的牵引性能和在湿路面条件下的操纵性能。

苏博