

橡胶密封制品材料配合与加工技术进展

刘玉强

(昆明大学, 云南 昆明 650018)

摘要: 介绍丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶、硅橡胶、氟橡胶及其它橡胶密封制品材料在配合与加工方面的一些技术进展, 提高橡胶密封制品质量, 全面推动密封制品企业技术进步, 才能满足工业发展对密封制品的要求。

关键词: 橡胶密封制品; 橡胶配合技术; 丁腈橡胶; 丙烯酸酯橡胶; 硅橡胶

橡胶密封制品属于机械行业的配套基础元件, 对工业发展具有重要的作用, 是机械产品性能、质量、可靠性和耐久性的重要保证。橡胶密封制品的应用领域, 汽车工业约占 65%; 工程车辆、建筑机械、液压气动、矿山机械约占 10%; 冶金、化工和石油机械约占 8%; 其它各种机械占 17%。其中汽车工业是带动橡胶密封制品工业增长和技术发展的主要动力。近年来, 随着机械工业的发展, 相应的对橡胶密封制品的技术要求越来越高。本文就橡胶密封制品材料配合与加工方面的一些技术进展作一简介。

1 材料及其配合技术

橡胶材料性能是决定橡胶密封制品质量的重要方面, 虽然胶料的性能主要取决于生胶本身的特性, 而配合技术合理, 就更能充分发挥生胶的特性。因此, 新胶种的应用与配合技术改进是提高橡胶密封制品质量缺一不可的条件。

目前橡胶密封制品所使用的生胶主要以丁腈橡胶(NBR)、丙烯酸酯橡胶(ACM)、硅橡胶和氟橡胶为主。其中以 NBR 用量最大。此外, 天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶(SBR)、氯丁橡胶(CR)、氯醚橡胶、乙丙橡胶(EPDM)、聚氨酯橡胶和热塑性弹性体(SBS)等也在使用。各种新型改性橡胶材料不断在开发和应用, 并且在配合技术上已采用电脑配方设计, 不仅缩短了试验周期, 节约了原材料, 而且提高了配方的科学性和准确性。

1.1 NBR 配合技术

由于 NBR 具有优异的耐油性能, 良好的耐热性能、物理性能、加工性能, 且价格低廉, 广泛应用于橡胶密封制品。NBR 主要有软 NBR 和硬 NBR, 其中硬 NBR 由于环保问题(含防老剂 D)应用逐渐减少, 而以使用软 NBR(不同丙烯腈含量)为主。已有不同丙烯腈含量的 NBR 和无亚硝酸胺的环保 NBR 在市场上供应。此外, 羧基 NBR(XNBR)和氢化 NBR(HNBR)也在某些密封制品中应用。

NBR 的配合重点在提高耐热性方面, 并以硫化体系配合为主。在硫化体系上主要采用硫黄硫化体系、低硫或无硫硫化体系、有机过氧化物硫化体系和镉镁硫化体系。为防止硫黄喷出, 可使用不溶性硫黄、聚合硫黄, 为防止分散不均, 可使用预分散硫黄颗粒。氧化锌有新型活性氧化锌、纳米氧化锌。促进剂主要使用 M, DM, TMTD, DTDM 和 NOBS 等。其中 TMTD 和 DTDM 由于在硫化时产生亚硝酸胺致癌物, 将被 TBzTD 和 DTDC 替代, NOBS 则由 CZ 或 NS 替代。在促进剂的应用上向复合化应用发展, 如国外最新推出了综合促进剂, 并以造粒形式产品提供给用户。有机过氧化物以过氧化二异丙苯(DCP)为主(有预分散粉末的、造粒的), 但是其硫化过程及产品的异味问题相当严重, 为消除异味问题, 相继出现了除味剂商品和替代品。除味剂未从根本上消除异味, 应采用无味 DCP 替代品双(叔丁基过氧化二异丙基)苯或双 25。为改进有机过氧化物硫化

胶性能的不足,可在有机过氧化物硫化体系中共用硫黄/促进剂,以获得良好的综合性能。此外,添加助交联剂 TAC、TAIC、VP-4、聚 1,2-丁二烯和(甲基)丙烯酸锌(镁),以提高交联效率和改善胶料性能。为制造高硬度、高强度的胶料,还可添加齐聚酯多功能助剂(增塑、硫化、补强剂)。还有双马来酰亚胺与硫黄/促进剂并用可使胶料具有良好的耐热性能。由于镉的毒性,应限制使用镉镁硫化体系。还有一些硫化剂,如抗硫化返原剂 BCI-MX、VPKA9188 和后硫化稳定剂 HTS 也可应用。为防止焦烧,改进生产工艺,应使用安全环保的防焦剂 CTP (PVI)或 HTM 替代苯甲酸、邻苯二甲酸酐。

补强填充剂应以喷雾炭黑和快压出炭黑为主。高耐磨炭黑虽强度高、耐磨性好,但压缩永久变形大,半补强炭黑工艺性能好,但综合性能不如喷雾炭黑。此外,卡博特公司和炭黑工业研究设计院已开发了汽车密封制品的专用系列炭黑,并可以添加乙烯基单体原位反应改性炭黑。沉淀法白炭黑配合的胶料粘性好,油封升温小,热老化性能好,故其油封使用寿命相对较长,耐热温度可提高 20℃。白炭黑油封胶料一般应添加偶联剂和醇、胺化合物改性。陶土、硅灰石、碳酸钙也可部分填充应用。还可并用或添加聚氯乙烯、三元聚酰胺、酚醛树脂、晶须材料(氧化锌晶须和硫酸钙晶须等)、纳米材料(纳米氧化锌和纳米蒙脱土)、瓷粉等作为补强剂使用。其它一些功能助剂,如胶体石墨、二硫化钼、硅藻土、聚四氟乙烯、碳纤维、氮化硅和磁粉等材料,可提高胶料耐磨性、耐热性和密封性。

软化增塑剂以二元羧酸酯,如 DOP、DBP 和 DOS 等常用,其中 DOP 最通用。近年来应用新的二元醇酯(如 1279 和 2279)、己二酸酯和石油合成树脂等为发展方向。其中邻苯二甲酸酯类增塑剂已被欧盟定为限制应用的助剂,并已有相应的替代品(ATBC)。液体 NBR、石油树脂、古马隆和齐聚酯也可应用于 NBR 作软化增塑剂。增塑剂的应用尤其还应注意多环芳烃化合物导致的产品环保问题。此外,添加加工助剂,如硬脂酸盐(钙、锌)、低相对分子质量(低压)聚乙烯蜡、微晶蜡、内脱模剂、分散剂、干燥剂和均匀剂等,可改善

胶料的可塑性、流动性、分散均匀性、外观和焦烧性能,从而降低能耗和提高产品质量。另外,过氧化物(DCP)专用防粘模剂已有供应。

在防护体系上,橡胶密封制品主要选用耐热性和耐候性好的 RD 与 MB 并用。该体系在有机过氧化物硫化体系中效果较好。而 4010 和 4010NA 也是应用较多的耐热性好的防老剂。防老剂 A 或 D 尽管防老化效果较好,但由于有致癌物(β -萘胺)之嫌已被淘汰, BLE(含 4-氨基联苯)目前也被欧盟限制使用。为提高防老化效果,应选用耐热性好、不抽出的反应性防老剂 NAPM 或 TAPDA 替代防老剂 RD,以并用其它防老剂获得协同效应。而对于浅色非污染密封制品用胶料则用酚类防老剂,如 2246、264、SP-C 或与其与 MB 并用。XNBR 配合相对比较简单,一般不采用普通氧化锌作活性剂,而采用过氧化锌母粒或经硫化锌或磷酸锌包覆的氧化锌,以改进焦烧性能。

XNBR 的优点是拉伸强度和硬度都比较高,而且由于含离子交联键耐磨性优异,适合作油封及高硬度、高强度密封制品垫圈和垫片。如采用过氧化物硫化则其压缩永久变形很小,也适用 O 形圈。

HNBR 也称饱和 NBR,由于其分子结构的特点,其耐热空气、耐臭氧性优于普通 NBR,可在 160℃条件下长期使用。HNBR 应使用有机过氧化物硫化,并配合适量的助交联剂,还有可使用配位交联(Cu^{2+} 或 Sn^{2+})对 NBR 进行热可逆交联,制成热塑性橡胶。但由于其价格较高,主要替代氟橡胶、ACM 应用于各种密封制品中。

新的耐油热塑性弹性体,如美国的 Geolast 和 Alcryn、德国的 Leraflax 等,将会替代传统的 NBR 在耐油橡胶密封件中应用。

1.2 ACM 配合技术

ACM 的耐热和耐油性介于 NBR 和氟橡胶之间,能在 150~180℃的热油中工作。它的最大特点是能耐有极压添加剂的油类,尤其适用于各种油封、轴封和传动密封。国产和进口 ACM 均可选用,如四川的 AR 系列,日本的 AR-801 和 AR-804。为改进 ACM 弹性不足之缺点,国外开发了乙烯-丙烯酸酯橡胶,其耐油和耐高低温性能

优良,且综合性能好。

在硫化体系上,国内主要以硫黄/皂(钠皂或钾皂)为主要硫化体系,其抗压缩变形一般,且该硫化体系需二段硫化。为改进其性能不足,应逐渐采用 TCY 系硫体体系,该体系具有优良的抗压缩变形,且不需二段硫化。TCY 系硫化体系应配合相应的助硫化剂和酸吸收剂,可获更佳的性能,其中配合的 BZ 类促进剂由于硫化时产生亚硝酸胺,应换用替代物 ZDEC 或 IZ。补强填充剂以快压出炭黑为佳。高耐磨炭黑、半补强炭黑和热裂法炭黑也可应用。非炭黑填充剂有白炭黑、陶土、碳酸钙、硅灰石和钛白粉等。增塑剂主要使用聚酯和聚醚,并添加部分加工助剂硬脂酸和石蜡油(改善粘辊)。为提高模具耐腐蚀性,应使用金属缓蚀剂,并添加内脱模剂。防老剂可采用各种耐热防老剂,常用的 NBC 硫化时产生亚硝酸胺,可采用 TK-100 或 TK-101(非污染型)。另外根据交联特性,乙烯-丙烯酸酯橡胶可分别采用胺类和有机过氧化物硫化剂硫化,可在油封胶料中代替硅橡胶。也有采用超分子氢键和离子键制备的新 ACM 热塑性弹性体的报道。

1.3 硅橡胶配合技术

硅橡胶有甲基硅橡胶、乙烯基硅橡胶、苯基硅橡胶、苯醚撑硅橡胶和氟硅橡胶等,常用的是乙烯基硅橡胶。由于硅橡胶强度低,一般不能直接使用,故应通过配合技术来加以应用。硅橡胶应用的补强填充剂为气相法白炭黑,为防止混炼过程的结构化,应添加结构控制剂,如二苯基硅二醇或羟基硅油,并应对混炼胶进行热处理。为解决结构化问题,常采用表面处理的 4 号气相法白炭黑。如要进一步提高硅橡胶的强度则应再添加乙烯基硅油或乙烯基硅氧烷化合物,以使补强效果更好。硫化剂主要采用的是 BPO, DBPMH 和 DCP。由于 DCP 的异味问题,以采用双 25 和无味型 DCP 替代为宜。为提高耐热性主要使用三氧化二铁和二氧化钛为耐热添加剂。要制成阻燃硅橡胶应加入阻燃剂(无卤)、不用含溴的阻燃剂(欧盟禁用溴类阻燃剂),导电硅橡胶则主要采用乙炔炭黑或其它导电材料。硅橡胶采用新的高温加成硫化方法(以含氢硅油和铂催化剂为硫化剂)进行交联,工艺简单、能耗低,可以获得良好的

抗撕裂性能。近年来,添加纳米稀土氧化物的硅橡胶胶料,可将耐热温度提高 50 °C;不需二段硫化的硅橡胶在市场上也有供应。硅橡胶可与超高相对分子质量聚乙烯并用,以改进其耐磨性不足。另外如加入活性氧化镁和减摩剂(胶体石墨和二硫化钼),可提高硅橡胶耐热性和耐磨性。

苯基硅橡胶中,低苯基硅橡胶耐低温性好,中、高苯基硅橡胶耐烧蚀性好。苯醚撑硅橡胶耐热性好,并耐辐照。氟硅橡胶耐高温和耐油性好。上述硅橡胶配合与乙烯基硅橡胶基本相同,另外还有替代硅橡胶的耐热型硅氧烷热塑性弹性体。

1.4 氟橡胶配合技术

氟橡胶是耐高温、耐油性好的密封制品材料,主要有 23 型、26 型及 246 型三大类,氟橡胶并用性能更佳。另外还有一些特殊氟橡胶,如四氟丙橡胶、氟醚橡胶、磷氟橡胶等。氟橡胶硫化剂目前以 3[#] 硫化剂为最常用的硫化剂,其综合性能良好。为提高氟橡胶的抗压缩永久变形,应使用双酚 AF 为硫化剂,并配合促进剂 BPP。过氧化物及助交联剂硫化氟橡胶日渐受到重视,其具有较好的综合性能(高强度和拉断伸长率),现已有过氧化物硫化专用氟橡胶。最近还出现了无需二段硫化的氟橡胶,可大大提高氟橡胶密封制品的生产效率。吸酸剂主要使用氧化钙、氧化镁、氢氧化钙和氢氧化镁,而铅吸酸剂应淘汰。尽管氢氧化钙配合的氟橡胶压缩永久变形较小,但其在橡胶中分散不良,已有不用氢氧化钙的专用氟橡胶。另外,氟橡胶的热撕裂问题应从硫化体系上进行改进和完善。填充剂主要采用喷雾炭黑、炭黑 N990、白炭黑、硫酸钡、氟化钙、碳纤维等。加工助剂有氟蜡及相应的一些氟橡胶专用加工助剂。

在黑色胶料中,采用中粒子热裂法炭黑 N990 较喷雾炭黑性能更好。为降低摩擦系数,可在氟橡胶中添加聚四氟乙烯、胶体石墨、二硫化钼、氮化硅和氮化硼等减摩材料。要提高耐热性,可添加碳纤维、滑石粉和瓷粉等。氟橡胶的模具腐蚀问题应通过模具表面处理和添加内脱模剂,并使用外脱模剂综合解决。

此外,氟橡胶可与 ACM、NBR 和硅橡胶并用以降低生产成本,但必须使用共交联剂。市场已

有热塑性氟橡胶供应。尤其值得一提的是氟橡胶与聚四氟乙烯、全氟丙烯和聚偏氟乙烯并用可用于开发耐 250 °C 高温,使用寿命在 10 年以上的汽车发动机曲轴前、后轴油封。还有就是新填充型聚氟乙烯油封,是世界公认的第四代先进油封,使用温度可达 300 °C,线速度可达 $60 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,其自润滑和低摩擦系数是油封耐高温材料的最佳选择。

1.5 其它橡胶密封材料

NR、SBR 和 BR 也可用于做密封材料。热塑性聚氨酯弹性体是密封制品材料的发展方向。CR 应用时从环保上考虑应采用促进剂 DPTU 替代有毒的促进剂 NA-22,而氯醚橡胶的硫化体系采用 XL-21/氢氧化钙无铅硫化体系,并且应添加缓蚀剂防止模具污染。热塑性弹性体 TPV 可替代 CR 应用于防尘罩中。EPDM 在密封制品中主要用于汽车密封条,今后其将逐渐被热塑性弹性体替代。EPDM 还可应用于耐 R134a 的汽车压缩机 O 形圈、油封及衬垫。这里需要重点提到的是热塑性弹性体,由于其基本性能类似橡胶,加工工艺性能类似塑料,预计在未来密封制品中的应用将逐渐增长(国外发达国家约占 20%),如在密封条、制动皮膜、防尘圈(垫)等中均可应用。

1.6 废弃橡胶密封材料的回收利用

橡胶密封制品在生产过程中的边角料及不合格制品的回收利用,从环境保护、材料合理利用及降低生产成本上具有重要意义。因此,在密封制品生产中可将废弃的橡胶材料机械粉碎后直接填充应用或通过再生处理后掺入橡胶密封制品中或降级应用。目前市场上有各种橡胶粉碎机和再生剂可用于废弃橡胶的再生利用,还有各种废弃橡胶的再生料供选用。至于热塑性弹性体废弃材料可直接按一定比例掺入相应的产品材料中应用。废弃橡胶密封材料的回收利用是企业实现清洁和环保生产必须解决的问题,值得企业重视。

2 加工技术

橡胶密封制品的材料配合是获得良好性能产品的基础,而加工制造技术是产品质量的可靠保证。橡胶密封制品只有通过上述两方面密切配合方可实现产品的优质化。

2.1 胶料制备

密封制品的橡胶塑炼由传统开炼机机械塑炼发展为密炼机塑炼,混炼胶制备由传统的开炼机制备发展为密炼机制备,并配备自动配料和混炼过程的自动控制(包括混炼后的胶料输送、压片、冷却、裁断和胶料集存),实现节能高效,减少对环境的污染和制造高品质的混炼胶。为提高混炼效果和效率,密炼机的研究重点在转子形状及可变转速上。如国外的 4WH 转子、ST 转子、GK-E 转子的各种新型密炼机(可变速)适用于密封制品胶料制备。为减少橡胶混炼过程的烟气污染,应采取迅速冷却混炼胶料和胶片,并在开炼机和密炼机等烟气较多的岗位设置排风罩以加强通风,避免操作工受烟气伤害。粉尘的问题可采用湿法造粒炭黑、造粒的配合剂、炭黑(散装)/气力输送代替人工投料、低熔点塑料包装小料投料、自动配料系统、袋滤除尘、液体隔离剂代替滑石粉等方法,并采取有效的通风措施解决。在噪声控制上应在密炼机、开炼机和压片机部位安装可拆卸隔音罩,并在设备顶部设置排风系统,将设备噪声降至 80 dB 左右,以达到国家对工业企业生产车间及作业场所的噪声限制标准。

2.2 半成品制备

橡胶密封制品半成品制备,已由传统的手工法向机械化和半机械化操作发展。如胶料经热炼出片后,采用胶圈切割机、胶条切割机、圆刀裁条机、冲切机和裁圆片机等制备半成品。最为先进的是采用预成型机制备各种半成品。如英国的巴威尔精密预成型机,其不仅生产效率高,而且半成品尺寸稳定,适合大批量的专业化生产。国内也有相应的预成型机供应。对于夹布密封件半成品制备也有相应的布筒式夹布密封圈半成品成型机,其具有成型效率高、劳动强度低的优点。油封金属骨架及弹簧也应严格控制质量,最好采用冲压控制及弹簧缠绕自动化技术制备。骨架处理由传统的环境污染喷砂和手工涂有毒性粘合剂(列克纳、JQ-1)处理发展为除油、除锈、磷化处理和涂粘合剂联动生产线处理,并使用 RM-1 粘合剂(乙醇溶剂)和开姆洛克粘合剂(环保型),或者采用直接硫化粘合剂、表面金属镀层或电化学表面聚合涂层处理,实现胶料与金属的直接硫化粘合。

2.3 硫化成型

硫化机由传统的平板硫化机向电脑自动控制平板硫化机、抽真空平板硫化机和注射硫化机方向发展,并且实现一台电脑控制多台硫化机,大型制品采用注压法生产。加热方式由传统的蒸汽加热和电加热向采用导热油加热发展。硫化方式还有微波硫化、高频感应硫化和电子束硫化。硫化工艺则采用高温快速硫化工艺,以提高生产效率。在硫化前胶料采用微波或高频预热处理可提高硫化生产效率。硫化成型采用电脑自动控制,杜绝欠硫和过硫现象,提高产品质量。机械修边有冲切、切削和磨边三种,或采用撕边模具。Paker 公司的 O 形圈采用注射成型生产,飞边很少,并配合液氮冷冻修边、塑料粒修边及水洗三道工序,O 形圈质量优异。汽车密封条采用挤出后微波连续硫化生产。油封(尤其是回流油封)、Y 形圈、皮碗和防尘圈唇口采用切割法成型,并采用质量控制图法来控制操作,可控制唇口过盈量,使成品密封性能和合格率较高。较为突出的是国外采用机加工方式以及采用不同材料组合成型生产密封件,产品性能好、成本低。

模具可采用组合方式并固定在硫化机上,模具材料可进行改进和表面处理,模具设计与加工采用 CAD/CAM 方式。在硫化过程为保护模具和提高产品品质,应使用外脱模剂。为改变传统的模具清洗之不足,原位模具清洗胶料已广泛使用。另外,也可用超声波、玻璃珠、干冰和各种清洗剂清洗模具。还有一种称为无气泡橡胶制品的蒸汽清洗方法,其简单、方便,生产的制品外观无气泡、质量好。

为实现橡胶密封制品的快速成型,应在以下两个方面开展工作。一是开发应用免二段硫化的 ACM、硅橡胶、氟橡胶密封制品胶料;二是采用无需混炼和硫化的热塑性弹性体粒料,该粒料直接

注射成型生产制品,废边及不合格品可以重复利用。为解决硫化烟气的毒害问题,包括 DCP 异味、亚硝胺及多环芳烃致癌性问题,应使用无味 DCP、无亚硝胺或低亚硝胺的助剂和无或低多环芳烃的助剂,并在硫化岗位上设置通风罩,尽快使启模后的制品冷却以减少危害,保护工人身体健康和周围环境。

此外,为提高橡胶密封制品质量,对橡胶密封制品可进行后表面处理以改进使用性能。如在油封唇口表面粘贴聚四氟乙烯薄膜(简称 AF 油封),在 O 形圈表面喷涂(浸涂)聚四氟乙烯、聚氨酯或有机硅处理剂;还可在密封制品表面进行卤化或氟化处理、静电或等离子喷涂聚四氟乙烯处理、酸处理和磺化法处理,来提高橡胶密封制品的质量。国内这方面工作应该加强,以制备高性能橡胶密封制品。

3 结语

我国橡胶密封制品的配合与加工技术与先进发达国家还有一定差距,生产的橡胶密封制品明显不能满足国内机械制造业,尤其是汽车工业对橡胶密封制品越来越高的技术性能要求。这也是外国公司在中国建橡胶密封件厂的原因之一。我国橡胶密封制品生产企业必须加大产品的开发力度,改进生产工艺技术,提高制造设备水平,不断提升产品品质,加强产学研合作,充分利用综合资源优势并加以整合,以形成以企业为主体的技术创新体系,全面推动企业技术进步,参与国际竞争,才能满足机械工业对橡胶密封制品的发展需求。此外,在橡胶密封制品的生产加工过程中,应将环保问题作为一个首要问题加以解决,以适应国际,尤其是欧盟对我国橡胶制品出口形成的“绿色技术壁垒”,并为保护生产作业工人的健康和降低环境污染做出应有的贡献。

泰山公司试产巨型工程机械轮胎

山东泰山轮胎有限公司宣布近期试产 27.00R49, 40.00R57, 33.00R51, 45/65R45 和 35/65R33 五种规格的巨型工程机械轮胎,并在

2008 年第二季度正式生产。公司的工作重点是与更多的客户,特别是巨型工程机械轮胎领域的客户建立长期的合作关系。目前公司已与来自加拿大、南非、墨西哥、希腊和澳大利亚的客户建立了良好的关系。

尚 轮