

## 新技术 新产品

# 新型氢化丁腈橡胶和丙烯酸酯橡胶

野本宏文

(日本瑞翁公司综合开发中心)

**摘要:**介绍当前汽车工业关注的3个课题,重点推荐2种新型氢化丁腈橡胶和2种丙烯酸酯橡胶。新型氢化丁腈橡胶耐油性能和抗压缩永久变形性能优于传统氢化丁腈橡胶;2种新型丙烯酸酯橡胶耐热性能较好。

**关键词:**氢化丁腈橡胶;丙烯酸酯橡胶;汽车;耐油性能;耐热性能

在当今社会,追求更高的生活水平成为促进技术革新的原始动力之一。但是在发展经济的同时,也出现了严重的环境问题。这些环境问题越来越得到人们的重视,也引发了社会上各种规范的变革。企业对环境改善负有应尽的责任,积极应对环境问题成为材料生产商所要面临的挑战,也为企业的技术革新和课题研究提供了方向。

由于全球汽车的普及,造成环境的进一步恶化,各国对此纷纷展开研究,开发新型的汽车系统以减少汽车对环境的影响。其中,引人关注的课题主要是:如何抑制二氧化碳的排放,如何减少对大气、水和土壤的污染,坚持循环经济为目标的3R(reduce, reuse, recycle)原则。

开发新型的汽车系统,首先要针对新的需要研发新型材料。本文主要介绍耐生物柴油和延长产品使用寿命的氢化丁腈橡胶(HNBR)及用于高温化发动机的新型丙烯酸酯橡胶(ACM)。

## 1 HNBR

如何减少二氧化碳的排放是如今人们最为关注的环境问题之一。为了应对地球气候变暖以及燃料价格上涨方面的挑战,汽车工业必须进行汽车低油耗研究。因此,如何减轻汽车车体质量和如何改善燃料系统等方面成为人们关注的重点。

针对上述问题,从碳中和的角度出发,生物柴油是一个很有发展潜力的方向。生物柴油,即甲

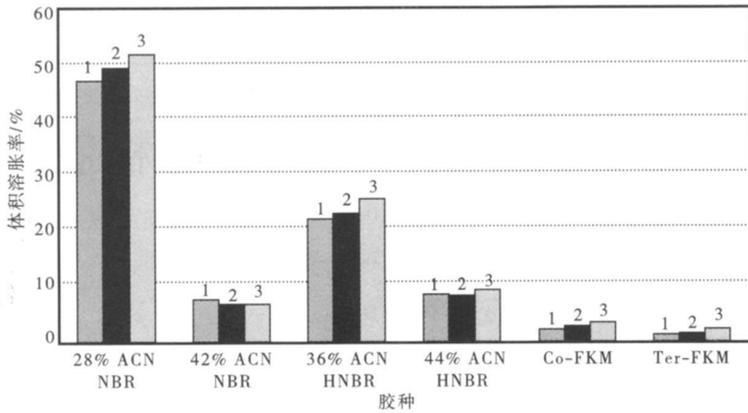
基脂肪酸酯(Fatty Acid Methyl Ester)是能够改善燃料系统的一个产品。由于世界各地的菜籽油或棕榈油成分不一致,我们以欧洲菜籽油为原料制得的生物柴油(RME, Rape Seed Oil Methyl Ester)为例,考察HNBR的耐油性能。几种橡胶在80℃的RME(含量100%)中浸渍1周后的体积溶胀率见图1。

从图1可以看出,在RME中浸渍1周后,以体积溶胀率为耐油性能指标,丙烯腈(ACN)含量在40%以上的丁腈橡胶(NBR)和HNBR具有较好的耐油性能。如果考察橡胶的拉断伸长率,则NBR的拉断伸长率随时间的延长而降低较大,并且在80℃的空气中出现老化现象。

HNBR是加氢后的NBR,有ACN含量和氢化率2个要素。我们从这两方面对HNBR的耐RME性能进行考察。

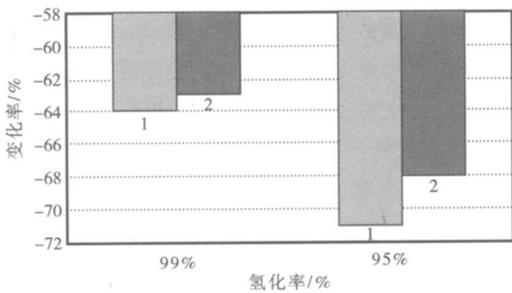
一方面,从图1可见,随着ACN含量的增加,HNBR的体积溶胀率变小,这与NBR相同。另一方面,对有相同ACN含量(44%)而氢化率(95%和99%)不同的HNBR来说,在图2中可以发现,在100℃的回流RME中经过1000h的浸渍后,它们的拉伸强度和拉断伸长率出现了差异。所以,高氢化率不仅可以改善HNBR的耐热性能,而且也可以改善HNBR的耐油性能。

由于HNBR是NBR通过加氢后制得的,所以HNBR的双键基本消失,虽然其稳定性得到提高,但却难以硫化。现在,HNBR主要用于皮带、



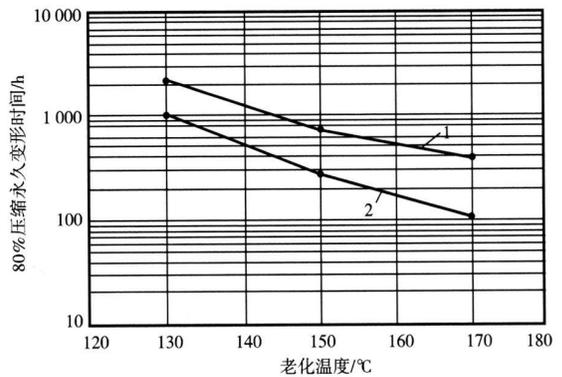
1—70 h; 2—260 h; 3—550 h.

图1 特种橡胶耐 RME 浸渍实验结果



1—拉伸强度; 2—拉断伸长率。

图2 2种氢化率 HNBR 耐 100 °C 回流 REM 浸渍实验结果(浸渍 1 000 h)



1—新型 HNBR; 2—传统 HNBR。

图3 在不同温度条件下的新型和传统 HNBR 达到 80% 压缩永久变形的时间

密封圈、橡胶轮、橡胶板等方面, 为扩大应用范围, 则应提高 HNBR 的硫化程度。

现在汽车工业越来越注重汽车部件的使用寿命和安全性, 特别是某些密封圈的性能, 因此, 改善 HNBR 的性能就成为一项重要的课题。

改善 HNBR 的硫化结构可以提高耐热性能。以前高氢化率的 HNBR 通常采用过氧化物进行硫化, 而新型 HNBR 选用了新型的硫化剂。通过增加新的硫化点, 可以形成高密度的硫化网络, 从而大大改善 HNBR 的抗压永久变形性。图3是新型 HNBR 和传统 HNBR O 形密封圈在不同温度条件下的静态压缩永久变形实验结果。

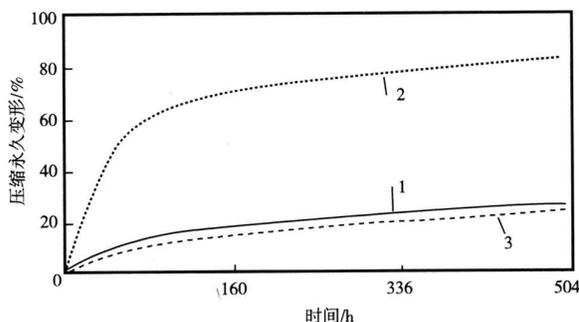
从图3可以看出, 对于新型 HNBR O 形密封圈来说, 其压缩永久变形达到 80% 所用的时间比传统型 HNBR O 形密封圈所用时间要长 2 倍, 这说明使用新型 HNBR 可以大大延长产品的使用寿命。

## 2 ACM

现在, 由于柴油发动机内燃料喷射高压化、发动机小型化和低噪声化等方面要求的提高, 发动机周围的温度变得越来越高, 而 ACM 因为具有良好的耐油性能和耐热性能被广泛用于汽车发动机相关封油管 and 封气管。近年来, 由于新型硫化体系的研发突破, 已可以将 ACM 的耐热温度提高到 175 °C。

ACM 是由丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲烷氧基乙基丙烯酸酯 3 种单体合成的, 各种单体配比制成的 ACM 分别具有不同的低温特性、耐油性能和耐热性能。根据用途的不同, 可以采用不同的单体配比, 合成不同的 ACM。

以前 ACM 的硫化点一般为环氧基团类或活性氯等。通过开发具有新型硫化点的单体,在最优化的单体配比条件下合成的 ACM-1 耐热温度提高了 20 °C 以上。图 4 展示了 175 °C 下用于密



1-ACM-1; 2-氯系 ACM; 3-Ter-FKM。

图 4 175 °C 下 3 种 ACM 的压缩永久变形实验

封圈的 3 种 ACM 压缩永久变形实验结果。

通过与传统的耐热性能良好的氯系 ACM 和 FKM 进行比较可以发现, ACM-1 具有比氯系 ACM 更好的耐热性能,基本达到了 FKM 的耐热效果。而且通过深入研究,还可以进一步改善 ACM-1 的耐热性能。

尽管 ACM-1 具有较好的耐寒性能、耐热老化性能等特点,用途广泛,但应用在胶管等领域还需要在抗焦烧性能、成型性能上进一步改善。

近来,由于柴油机透平系统的引入,对导气管的耐热性能有了更高的要求。为适应需要,研发了新型 ACM-2。与 ACM-1 相比, ACM-2 具有不同的硫化点,通过选择合适的硫化剂,可以在保持胶料良好耐热性能的前提下,改善加工性能。

## 印度轮胎出口量下滑两成半

尽管印度国内轮胎销量正在逐渐恢复,但出口市场却持续低迷。印度汽车轮胎生产商协会(ATMA)近日发布的报告显示,2009年4~5月,印度轮胎出口总量下降了25.3%,降至73.6万条,而去年同期为98.5万条。其中,中型和重型卡车轮胎的出口量下降约10.4%,为28.2万条;轿车轮胎出口量从去年同期的15.6万条下滑到12.6万条,减少了19.5%;轻型卡车轮胎的出口量下降34.9%,为20.1万条。

轮胎出口量的持续下滑对印度轮胎行业的冲击很大,因为出口额历来占总营业额的15%以上。ATMA总干事认为印度的轮胎出口市场还没有从低迷中完全复苏,更重要的是,与印度出口市场相竞争的国家如中国正在积极开拓出口市场,相应出台各种鼓励出口的政策。 国 艺

## 我国合成胶乳消费量将继续增长

美国从事咨询和研究的 Kline & Co 公司 2009年8月14日发布的预测研究报告称,中国合成胶乳消费量将继续增长,2008~2013年中国合成胶乳需求量年平均增速约为7.5%。合成胶乳消费增长的主要领域是建筑业。2008年中国

建筑业的合成胶乳消费量以2位数的速率增长。随着建筑业的发展,对合成胶乳的需求也将增长。

丙烯酸胶乳在中国合成胶乳市场占近50%,其他常用合成胶乳包括丁苯胶乳、聚酯醋酸乙烯胶乳和醋酸乙烯-乙烯(VAE)胶乳。在胶粘剂和密封胶、纸张以及涂料领域的合成胶乳消费量占总消费量比例超过75%。

钱伯章

## 陶氏环氧树脂价格上扬

据美国《橡胶世界》报道,陶氏化学公司近日宣布,自2009年9月1日起提高环氧树脂的售价。欧洲地区包括土耳其在内的环氧树脂每吨售价将上调150欧元,而中东、非洲和印度次大陆地区的环氧树脂每吨售价将上调210美元。该公司称,在过去几个月里,主要原材料的价格上涨致使生产成本持续上升,极大地压缩了公司的利润率,为了确保环氧树脂的可持续供应,企业被迫提高售价。 郭 毅

▲第四届河南财智榜揭晓,风神轮胎股份有限公司被评为河南省最受尊敬企业,河南省机械及制造行业仅有5家企业获此殊荣;公司董事长曹朝阳被评为河南最具影响力的企业家,河南省机械及制造行业仅有6位企业家获此荣誉。

栗红宾