

加工性能和物理性能改进的 新型高黏度 AEM

Klaus Kammerer, Makio Mori
(杜邦高性能弹性体有限公司)

Vamac® 乙烯丙烯酸酯弹性体(AEM)是一种特种橡胶,特别适用于对耐热、耐油及减震性能要求较高的汽车工业。自 1974 年杜邦公司推出 Vamac® AEM 以来,其已发展成为能满足汽车工业需求的系列产品。新的汽车及发动机组件,例如日益广泛应用的废气再循环系统(EGR)、粒子过滤器、涡轮增压器等,都面临着越来越严苛的环保法规。这无疑对汽车用弹性体提出了更新且具有挑战性的要求。

Vamac® Ultra 系列产品的开发与用户的需求是密不可分的,用户一般注重 2 个主要性能:一是具有优异的使用性能;二是加工性能有所改善,以提高生产商的经济效益。本文将通过试验数据和应用实例来介绍新型 Vamac® Ultra AEM 的性能和特点。

1 Vamac® AEM 的结构和等级

Vamac® AEM 不但具有优异的耐热和耐油性能,且价格合理。Vamac® AEM 的耐热性能介于硅橡胶(MVQ)和氯磺化聚乙烯(CSM)之间,其耐油性能与氯丁橡胶(CR)和 CSM 接近。从一般结构来看,Vamac® AEM 可分为二元胶和三元胶 2 个种类:二元胶由乙烯和丙烯酸甲酯(MMA)组成,三元胶由乙烯、MMA 和一个提供硫化位置的酸性单体组成。Vamac® AEM 具有耐油性是因为其结构中的 MMA 单元是强极性

丙烯酸酯,该聚合物主链上没有不饱和键,因而具有良好的耐热、耐天候及耐臭氧性能。乙烯单元增强了聚合物在低温下的分子流动性,从而使其具有良好的耐低温性能,以及比纯酯弹性体更好的耐湿、耐蒸汽、耐酸碱性能。目前,该系列包含 4 种不同分子结构的通用型三元胶产品(牌号 G, GLS, HVG 和 GXF)和 1 种二元胶产品(牌号 DP)。Vamac® G 为一般等级产品;Vamac® GLS 是高 MMA 含量产品;Vamac® HVG 是高黏度产品,其黏度比 Vamac® G 高 50% ~ 100%;Vamac® GXF 是耐屈挠性较好的产品。

Vamac® AEM 三元胶通过二胺类硫化剂硫化,当要求其具有全面性能时还需进行二段硫化。一段硫化时,二胺类硫化剂与提供硫化位置的酸性单元反应,生成酰胺交联键。二段硫化时,形成酰亚胺交联键,从而使得胶料具有卓越的耐热性能和超低的压缩永久变形。Vamac® DP 是二元胶,通过过氧化物硫化,硫化后的胶料性能良好,且无需进行二段硫化。以下讨论 3 种 Vamac® AEM 高黏度等级产品(Ultra IP, VMX-3110 及 VMX-3038)的性能。

2 3 种高黏度 Vamac® AEM 产品性能

2.1 Vamac® Ultra IP

Vamac® Ultra IP 是一种高黏度三元胶,可制得高黏度胶料,与 Vamac® G 相比其生胶强度明

显更高。Vamac® Ultra IP 在较高温度下硫化后，其拉伸性能和抗撕裂性能提高，有利于复杂产品的脱模。如表 1 所示，Vamac® Ultra IP 未硫化胶性能比 Vamac® G 未硫化胶性能好。

表 1 Vamac® Ultra IP 与 Vamac® G 未硫化胶性能对比

项 目	1# 配方	2# 配方
组分用量/份		
Vamac® G	100	0
Vamac® Ultra IP	0	100
防老剂 Naugard® 445	2	2
加工助剂 Armeen 18D	0.5	0.5
加工助剂 Vanfre® VAM	1	1
硬脂酸	1.5	1.5
快压出炉黑	60	60
增塑剂 Rhenosin® W759	10	10
硫化剂 Diak™ No. 1	1.5	1.5
硫化剂 Vulcofac® ACT-55	2	2
未硫化胶性能对比(归一化法)/%		
炭黑混入时间(B. I. T)	100	81
门尼黏度 ML[(1+4)100 ℃]	100	158
t_{95} (121 ℃)	100	114
t_{90} (180 ℃)	100	93
M_H (180 ℃)	100	100

从表 1 可以看出，Vamac® Ultra IP 胶料具有如下特点：炭黑混入时间(B. I. T)短，分散效果好和混炼时间短；门尼黏度显著增大，胶料的黏性和进料挂壁现象减轻；焦烧时间延长了 14%；最大扭矩 M_H 大且正硫化时间 t_{90} 短，因此注射成型更快，模压成型时间更短。

为了观察注射成型中的加工性能，用立式瑞普(REP)注射成型机将 Vamac® G 和 Vamac® Ultra IP 胶料注入大型嵌入式圆形模腔中，硫化时间至少保证硫化产品无气泡且脱模时不变形。

表 2 显示，加入 1.2 份硫化剂 Diak™ No. 1 的 Vamac® Ultra IP 胶料在 180 ℃ 及 190 ℃ 下的硫化时间均比加入 1.5 份硫化剂的 Vamac® G 胶料缩短。

为了观察胶料的模具污染性和黏附特性，专门设计了一个无飞边 120 腔 O 形圈密封压缩模具，用来测试 Vamac® G 与 Vamac® Ultra IP 这 2

表 2 Vamac® Ultra IP 与 Vamac® G 胶料的注射成型加工性能

硫化时间	Vamac® G	Vamac® Ultra IP
硫化时间/s(180 ℃)	70~80	60~70
硫化时间/s(190 ℃)	60~65	50~55

种胶料的性能。此特殊模具中并排 2 组模腔，每组 60 个，用以对比 2 种胶料的脱模性能。用巴维尔(Barwell)挤出机先制成预成型胶条，再进行模压成型试验。在 190 ℃ 下硫化 90 s 后，用风管将产品吹离模具，统计黏附在模具上的 O 形密封圈胶片数量，然后再重复进行模压试验。测试开始前全面清理模具，而试验中不再作清理，试验结果见图 1。

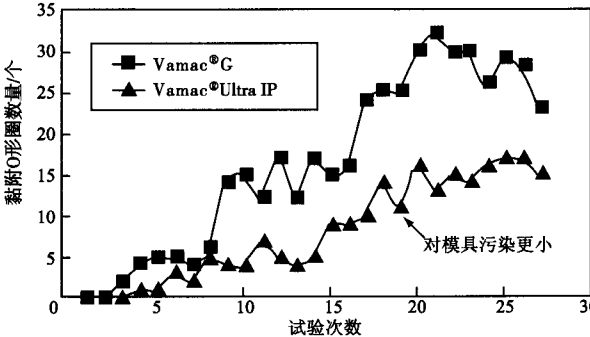


图 1 O 形密封圈模压试验结果

可以看出，Vamac® Ultra IP 胶料制得 O 形密封圈胶片黏附在模具上的数量大约是 Vamac® G 胶料的一半，这体现了 Vamac® Ultra IP 胶料优异的脱模性。

通过比较 Vamac® G 与 Vamac® Ultra IP 胶料在发动机油及变速器油中的压缩应力松弛(CSR)性能，并与高性能聚丙烯酸酯橡胶(HT-ACM)对比，显示出高黏度 Vamac® Ultra IP 胶料的优势。图 2 表明了 150 ℃ 嘉实多长寿命发动机润滑油(Castrol® SLX LL III)中的 CSR 试验结果。可以看出，Vamac® Ultra IP 的密封力保持性比 Vamac® G 胶料好，且是 HT-ACM 胶料的 2 倍。

图 3 显示了 3 种胶料在 150 ℃ 自动变速器(ATF)油德士龙(Dexron®) VI 中的 CSR 测试结果。Vamac® Ultra IP 胶料密封力保持性同样优于 Vamac® G；同时可以看出，在德士龙 VI 中浸泡时间不到 200 h 时，HT-ACM 胶料的密封力就降至零。

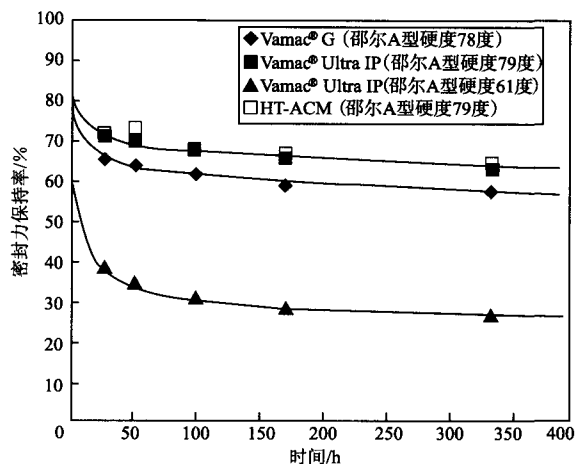


图2 Vamac® Ultra IP, Vamac® G 和 HT-ACM 胶料在嘉实多发动机油中的 CSR 试验结果

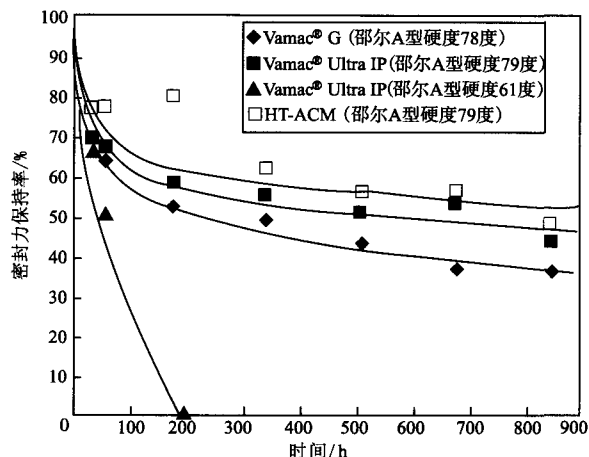


图3 Vamac® Ultra IP, Vamac® G 和 HT-ACM 胶料在ATF 油德士龙Ⅵ中的 CSR 试验结果

2.2 Vamac® G VMX-3110

Vamac® VMX-3110 是 Vamac® Ultra 家族中一种耐油型新产品,其遇油溶胀率小,可用于制造与汽车润滑油(如发动机油及 ATF 油)接触的密封件或胶管。Vamac® VMX-3110 与通用型 Vamac® GLS 胶料性能对比见表 3。

配方相同时, Vamac® VMX-3110 与 Vamac® GLS 胶料的硬度相差不大,但 Vamac® VMX-3110 胶料的拉伸强度、撕裂强度及抗压缩永久变形性能更优。从图 4 可以看出,硫化剂 Diak™ No. 1 用量相同时, Vamac® VMX-3110 胶料的压缩永久变形显著小于 Vamac® GLS 胶料; Vamac® VMX-3110 替代

表 3 相同配方下 Vamac® VMX-3110 和 Vamac® GLS 胶料的性能(23℃)

项 目	Vamac® GLS	Vamac® VMX-3110
邵尔 A 型硬度/度	76.6	75.3
100%定伸应力/MPa	7.8	8.2
拉伸强度/MPa	16.6	18.3
拉断伸长率/%	200	200
撕裂强度(新月形)/(N·mm ⁻¹)	24.6	28.2
压缩永久变形(ISO 815, 150℃×70 h)/%	26.6	21.1
压缩永久变形(VW PV 3307, 150℃×22 h)/%	55.2	38.8

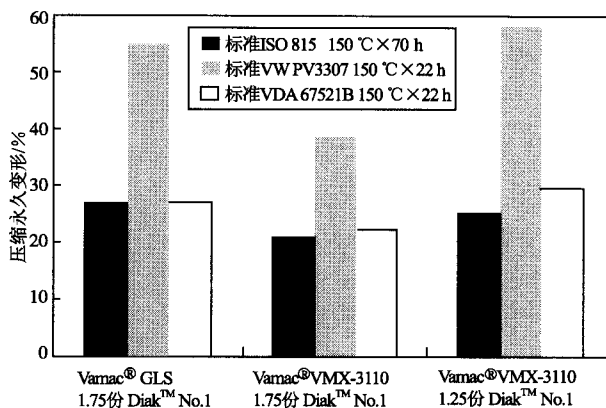


图4 Vamac® VMX-3110 和 Vamac® GLS 胶料的压缩永久变形

Vamac® GLS 后, Diak™ No. 1 用量减小 0.5 份,对胶料压缩永久变形性能影响不大,而且降低了成本。

2.3 Vamac® VMX-3038

涡轮增压器管是在高温下工作的动态部件,其工作环境中可能含有油雾及酸性冷凝液等其他液体。Vamac® VMX-3038 是 Vamac® Ultra 家族中新发展起来的一种耐高温 AEM,可以提高涡轮增压胶管的耐热性及耐屈挠性能。表 4 是新产品 Vamac® VMX-3038 与通用型产品 Vamac® GXF 胶料的物理性能对比。

由表 4 可以看出,与 Vamac® GXF 胶料相比, Vamac® VMX-3038 胶料具有较大的拉伸强度和拉断伸长率,老化后硬度变化不大,拉伸强度和拉断伸长率保持率大,耐屈挠性能显著提高。与其他丙烯酸酯橡胶相比, Vamac® AEM 在耐酸性方面更具有优势,这将在后边涡轮增压器管部分进行讨论。

表 4 Vamac® VMX-3038 与 Vamac® GXF 胶料性能对比

项 目	3# 配方	4# 配方	5# 配方
组分用量/份			
Vamac® GXF	100	0	0
Vamac® VMX-3038	0	100	100
防老剂 Naugard® 445	2	2	2
加工助剂 Vanfre® VAM	1	1	1
硬脂酸	1	1	1
快压出炉黑	45	45	45
增塑剂 Rhenosin® W759	2	2	2
硫化剂 Diak™ No. 1	1.25	1.25	1.25
促进剂 DOTG	2	2	0
促进剂 DPG	2.5	2.5	2.5
硫化剂 Vulcofac® ACT-55	0	0	1
硫化仪数据(180 ℃)			
$M_L/(dN \cdot m)$	0.34	0.65	0.7
$M_H/(dN \cdot m)$	7.5	9.1	9.2
t_{s2}/min	1.3	1.2	1.2
t_{90}/min	6.4	5.9	6.5
硫化胶性能(一段硫化 180 ℃×10 min,二段硫化 175 ℃×4 h)			
邵尔 A 型硬度/度	64	64	66
50%定伸应力/MPa	1.4	1.6	1.7
拉伸强度/MPa	15.8	17.4	18.4
拉断伸长率/%	484	521	477
200 ℃×94 h 热空气老化后			
邵尔 A 型硬度/度	74	69	68
拉伸强度/MPa	9.3	11.9	13.2
拉断伸长率/%	232	363	388
德墨西亚型屈挠次数(150 ℃,5 Hz)/kr			
5 个试样中值	35	1275	2555
5 个试样平均值	59	1019	2683

3 Vamac® Ultra 系列产品在汽车工业中的应用

3.1 变速器冷油器(TOC)胶管

Vamac® Ultra 系列产品能在 160 ℃且峰值高达 200 ℃的温度下连续工作并具有长效使用寿命,因此其用于 TOC 胶管的前景看好。Vamac® G, GLS 和 DP 等级产品对 ATF 油具有很好的耐受性能,也很容易与标准夹具设计耦合。Vamac® Ultra IP 和 Vamac®VMX-3110 并用还能提高胶料黏度,改善加工性能、耐破坏性和触点扁平性。

3.2 涡轮增压器管

Vamac® Ultra 系列产品制备的涡轮增压器管具有长效优异性能,常用以提高涡轮/中央冷却器(简称中冷)胶管的寿命。Vamac® Ultra 系列产品可在发动机罩下温度达到 175 ℃且峰值达 200 ℃的环境中连续工作。其对高温(150 ℃)和充油涡轮中冷空气具有耐受性,并对酸性冷凝液具有极佳的耐受性能。在新的发动机中常存在大量泄露气体和废气的冷凝液。由于 Vamac® AEM 具有以乙烯和 MMA 为主的化学组成,因此对水基酸性冷凝液、油烟及燃料油并存的环境是一个极佳的选择材质。Vamac® AEM 的乙烯

组分使其比纯酯聚合物(如 ACM)具有显著的优势,而强极性的 MMA 单元使其在发动机润滑油中具有小的体积溶胀率。

将 Vamac® Ultra 系列产品与 Vamac® G 和 HT-ACM 对 EGR 冷凝液的耐受性能进行比较试验。试验中所用冷凝液由德国原制造商(OEM)指定,其成分见表 5。

将试样浸入装有 EGR 冷凝液气液相共存的高压釜中,老化后直接测试性能。表 6 给出了胶料配方及经 EGR 老化后胶料性能的变化。

从表 6 可以看出,Vamac® AEM 通用型和 Ultra 系列胶料老化前物理性能、老化后性能保持性及耐溶胀性能较好。

表 5 德国 OEM 的 EGR 冷凝液成分

组分	质量浓度/(mg · L ⁻¹)	组分	质量浓度/(mg · L ⁻¹)
乙酸铵	274	甲酸	1135
硝酸铵	35	丙酸	791
硫酸铵	75		

注:EGR 冷凝液 pH 值 3.0。

表 6 Vamac® AEM 和 HT-ACM 胶料对 EGR 冷凝液的耐受性能

项 目	6# 配方	7# 配方	8# 配方	9# 配方	10# 配方
组分用量/份					
Vamac® G	100	0	0	0	0
Vamac® Ultra IP	0	100	0	0	0
Vamac® VMX-3110	0	0	100	0	0
Vamac® VMX-3038	0	0	0	100	0
HT-ACM	0	0	0	0	100
防老剂 Naugard® 445	2	2	2	2	2
加工助剂 Vanfre® VAM	1	1	1	1	1
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加工助剂 Armeen 18D	0.5	0.5	0.5	0	1.5
快压出炭黑	60	40	40	45	60
增塑剂 Rhenosin® W759	10	10	10	0	5
增塑剂 Bisoflex® T810T	0	0	0	2	0
硫化剂 Vulcofac® ACT-55	1	2	2	1	1
促进剂 DPG	0	0	0	2.5	0
硫化胶性能(一段硫化 180 °C×10 min,二段硫化 175 °C×4 h)					
邵尔 A 型硬度/度	68	58	61	64	63
拉伸强度/MPa	15.1	17.5	17.5	18.6	14.6
拉断伸长率/%	347	407	343	448	344
EGR 老化后 ¹⁾ (液相,90 °C×168 h)					
硬度变化/度	1	0	-2	-5	-8
拉伸强度变化率/%	5	12	14	13	-36
拉断伸长率变化率/%	4	0.8	0.8	0.8	-32
体积变化率/%	8	7	7	10	15
EGR 老化后 ¹⁾ (气相,90 °C×168 h)					
硬度变化/度	-5	-4	-6	-6	-11
拉伸强度变化率/%	-7	2	-7	13	-42
拉断伸长率变化率/%	-1	-1	-2	12	-42
体积变化率/%	11	11	10	9	14

注:1)老化后性能测试在 23 °C 下进行。

与 Vamac® AEM 胶料相比, HT-ACM 胶料老化后的强力性能损失和体积溶胀率较大。正如前述, Vamac® 系列产品具有出色的耐酸性能, 因此非常适用于制造曲轴箱强制换气(PCV)管及涡轮通风管。

Vamac® AEM 制成的胶管可以在-40℃的低温下工作, 经过适当补强, 还可以承受高工作压力。

3.3 垫圈及密封圈

Vamac® AEM 的低黏度使之成为密封圈及垫圈注压成型的理想材料。由于其具有优异的耐油、耐热性能和卓越的高温密封力保持性(由压缩应力松弛表征), 所以 Vamac® AEM 在润滑油和变速器油并存且温度为 165℃的环境下可以长期使用。另外, Vamac® AEM 的耐油性还有助于使垫圈渗油现象最小化。

3.4 汽车防尘罩

Vamac® AEM 良好的低温性能(老化前、热老化后、油脂老化后)、耐热性能、高频下动态性能、物理性能、耐油脂性能、耐屈挠性能和抗切割

性能, 使其成为制造汽车等速万向节(CVJ)防尘罩的理想材料。Vamac® AEM 制造的 CVJ 防尘罩寿命长, 价格合理, 且无需热屏蔽。

4 结论

Vamac® AEM 具有卓越的使用性能, 包括物理性能、耐热性能和耐溶剂性能, 因此在汽车工业中备受青睐。由于 Vamac® AEM 对酸性冷凝液具有优异的耐受性能, 而该性能对装配 PCV 和 EGR 设备的涡轮增压发动机系统来说非常重要, 因此近年来 Vamac® AEM 受到了广泛关注。最近推出的 Vamac® Ultra 系列产品在混炼、挤出和成型性能方面表现优异, 且比通用型产品具有更好的物理性能。上述性能表明, Vamac® Ultra 系列产品非常适用于对环境保护要求越来越严格的汽车工业。

(北京橡胶工业研究设计院 杨绪迎译自

“International Rubber Conference & Exhibition 2010”, P288~295)

行业动态

河南开仑公司致力于新材料开发

河南省开仑化工有限责任公司作为国内橡胶助剂行业研发实力强的企业之一, 致力于新材料和新技术的开发, 已逐步完成了从传统化工产业向新材料技术产业的升级和转型。2010年公司被评为“国家高新技术企业(新材料技术类)”。

橡胶用不溶性硫黄是子午线轮胎重要的原材料, 市场前景十分广阔。作为橡胶用不溶性硫黄行业标准的起草单位, 河南开仑公司在该产品的研发和生产上均处于国内领先水平。企业自主开发了全钢子午线轮胎用高品质不溶性硫黄新工艺, 在不溶性硫黄高热稳定性这项行业关键共性技术攻关方面取得了重大突破, 同时采用高温法和低温法 2 种生产工艺, 拥有 1 项国家发明专

利和 1 项实用新型专利(专利号分别为 CN101362837 和 CN201406314), 产品质量达到国际先进水平, 生产成本较低, 产品可以替代进口产品, 被评为河南省高新技术产品, 在国内外市场供不应求。公司投资建设的年产 1 万 t 全钢子午线轮胎用高品质不溶性硫黄项目计划于 2011 年底竣工投产。项目运行后, 可实现年产值 3.2 亿元, 年利税 6000 万元。

公司近年来开发的橡胶防老剂 BLE 生产工艺以及硫化促进剂 CBS 的生产方法均获得国家发明专利(专利号分别为 CN101357996 和 CN101717379A)。目前, 公司正在积极筹建年产 5000 t 防老剂 BLE 和促进剂 CBS 项目。

王爱姣