

# 特种橡胶在我国橡胶制品中的应用及发展

黄家明

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

**摘要:** 介绍了几种常用特种橡胶——聚丙烯酸酯橡胶、氯化聚乙烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氯醚橡胶和氟橡胶近年来在我国橡胶制品中的应用情况和研究进展。指出我国特种橡胶应用存在的主要问题是胶种和品种少、产量小、质量不稳定、专用配合剂少、加工工艺和设备较落后; 要广泛应用特种橡胶, 必须使特种橡胶的生产形成规模化和产品实现系列化, 并加强其加工工艺的研究和设备的开发。

**关键词:** 特种橡胶; 橡胶制品; 聚丙烯酸酯橡胶; 氯化聚乙烯橡胶; 氯磺化聚乙烯橡胶; 氯醚橡胶; 氟橡胶

**中图分类号:** T Q333   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1000-890X(2000)02-0094-05

由于现代科学技术的发展对橡胶和橡胶制品提出了越来越高的要求, 因此橡胶和橡胶制品的高性能化已成为橡胶工业的发展趋势。为适应这种趋势, 我国橡胶行业的科技工作者除不断挖掘通用橡胶的应用潜力外, 还不断探索特种橡胶的应用开发。本文介绍了近年来几种常用特种橡胶在我国橡胶制品中的应用及我国特种橡胶应用的发展方向。

## 1 几种特种橡胶在橡胶制品中的应用

### 1.1 聚丙烯酸酯橡胶(ACM)

ACM 是以丙烯酸烷基酯(如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯)为主要成分, 与少量带有活性基团的单体共聚而成的新型功能高分子材料。ACM 具有优良的耐寒性、耐热性、耐油性、耐臭氧老化性和耐疲劳老化性。

我国 ACM 的生产企业主要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、中国核工业部建峰化工总厂防腐公司、成都化肥厂化工分厂和北京通县通运工业集团高分子材料公司等, 主要产品有 AR、BJ 和 JF 等系列, 年生产能力在 2 000 t 左右, 年产量在 1 000 t 以上<sup>[1]</sup>。

**作者简介** 黄家明(1964-), 女, 四川自贡人, 北京橡胶工业研究设计院工程师, 学士,《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部编辑。

### 1.1.1 应用

#### (1) 汽车配件

由于汽车速度提高导致其发动机室升温高, 汽车配件的环境温度通常达到 150 °C 以上, 短时间甚至会达到 175 ~ 200 °C; 同时, 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了更高的要求, 因此用 NBR 和 CR 制备的传统汽车配件(长期使用温度限于 120 °C)已经不能适应现代高速车辆的耐热要求<sup>[1, 2]</sup>。ACM 以其优异的耐热性(长期使用温度可以达到 175 °C)、较好的耐寒性能(可在 -25 或 -35 °C 下使用)及良好的耐油性和耐介质性, 从 80 年代起逐渐用于我国汽车工业。

目前, 我国采用 ACM 制作的汽车配件主要有: 密封件(包括气门杆油封、前后曲轴油封、阀杆油封、变速箱密封件、活塞轴密封件、加热器垫片及 O 形密封圈等)、火花塞套、散热器或加热软管及挡油器等<sup>[1, 3~5]</sup>。

实践表明, ACM 汽车配件的应用可以明显改善汽车运行状况, 有效减少汽车故障, 同时也可以减轻污染、保护环境和延长汽车使用寿命。

#### (2) 密封制品

ACM 是目前提高密封制品性能的首选材料之一, 除用于汽车密封配件外, 还用于多种密封制品。我国应用 ACM 制作的密封制品主要有: 耐高温、耐油和耐高压的油封, O 形密封圈,

波浪形密封圈及内燃机曲轴油封等<sup>[3,6]</sup>。

### (3)其它制品

在我国,ACM 还不断应用于高压电力电缆和地下掩埋电缆的护套、电器制件的胶辊、传动带和胶管,各种机械的曲线轴、油盘和轴承等。

## 1.1.2 研究进展

### (1)ACM 及其并用

近年来,随着 ACM 生产技术的发展,不用进行二段硫化就可以获得良好物理性能,并可降低胶料混炼时对辊筒和模具腐蚀性的 ACM 已逐渐投入使用<sup>[7]</sup>。

除单用外,ACM 还多与 NBR、CR、氯醚橡胶和氟橡胶(FKM)等并用,以提高胶料的综合物理性能和加工性能,并降低成本。

### (2)配合剂

除常用的皂/硫黄、过氧化物和 3<sup>#</sup> 硫化剂(N,N-双肉桂叉-1,6-己二胺)等硫化体系外,新型硫化剂 TCY(1,3,5-三巯基-2,4,6-均三嗪,也称三聚硫氰酸)及促进剂 PZ、ZDC 和 BZ 等组成的硫化体系已逐渐应用于 ACM 胶料。采用该硫化体系,不仅可降低胶料的压缩永久变形和提高耐热老化性,还可以省去胶料的二段硫化,从而简化生产工艺和提高生产效率<sup>[8]</sup>。另外,用环氧树脂作硫化剂也可以实现快速硫化,且硫化胶性能良好<sup>[9]</sup>。

近年来,新型配合剂也不断在 ACM 胶料中应用。加工助剂 FL(德国 KETTLITZ 公司产品)、橡胶内脱模剂模得丽 955P 和分散剂 T-78(青岛昂记橡塑科技有限公司产品)及分散剂 Z-210(北京橡胶工业研究设计院产品)的应用,对 ACM 胶料混炼功率消耗的降低、流动性的提高、压缩永久变形性的改善和含胶率的减小十分有利<sup>[10]</sup>。操作助剂 201 甲基硅油、甲基乙烯基硅油和聚乙二醇的使用对 ACM 胶料耐寒性提高和加工性能改善也有良好的作用<sup>[11]</sup>。

试验证明<sup>[9,12,13]</sup>,ACM 胶料的补强剂采用高耐磨炭黑、半补强炭黑和喷雾炭黑较好,而尼龙短纤维也可用于 ACM 胶料的补强。另外,已开始了对 ACM 胶料新型防老剂 TK100(苯胺等化合物的多元复合物)的应用试验<sup>[8,14]</sup>。

## 1.2 氯化聚乙烯(CPE)

CPE 是聚乙烯经过氯化反应制得的功能性高分子材料。CPE 具有优异的耐热性、阻燃性、耐化学药品性、耐天候老化性和耐臭氧老化性。

我国生产 CPE 的企业主要有安徽芜湖化工厂、山东潍坊化工厂、江苏太仓塑料助剂厂、吉林有机化工厂和江西星火化工厂等 10 余个厂家,主要型号有 135A 型和 140B 型,年产能约 3 万 t。产品性能基本达到日本同类产品水平,氯质量分数在 0.25~0.45 之间。

由于 CPE 与 EPDM、NBR、NR、SBR 和 CR 等多种橡胶的相容性好并能进行共硫化,因此 CPE 多与其它橡胶并用制备橡胶制品,产品的应用范围很广。

### 1.2.1 应用

#### (1)汽车配件

CPE 由于具有极好的耐化学稳定性、耐久性和耐热性,以及良好的挤出性,特别适用于替代 NBR 和 CR 等传统胶种制造行驶速度不断提高的汽车的各各种胶管。我国采用 CPE 制作的汽车胶管有:冷却器胶管(外层胶)、燃油胶管、刹车胶管、空调胶管和动力转向软管等。

#### (2)电线电缆护套

由于 CPE 的阻燃性和耐天候老化性,使其成为替代 CR 用于电线电缆护套的主要材料。目前,我国用 CPE 制作的电线电缆护套品种有:通用橡胶软电缆护套、矿用电缆护套、阻燃电缆护套和船用电缆护套等<sup>[15]</sup>。

#### (3)其它制品

CPE 还用于制备难燃防水卷材、铺地胶板、鞋底、电器配件、传动带、胶辊、阻燃输送带、胶管、阻燃制品、胶布、彩色自行车轮胎和磁性材料等<sup>[16~18]</sup>。其中,用 CPE 制作的难燃防水卷材的强度、耐磨性、防水性、阻燃性和耐老化性优于用其它橡胶制作的难燃防水卷材,用 CPE 制作的地板砖的耐磨性优于用 PVC 制作的地板砖。

### 1.2.2 研究进展

近年来,随着科技的发展,对橡胶制品的综合性能要求越来越高,一些用单一胶种制备的

橡胶制品性能已远不能满足要求,因而橡胶的并用已成为橡胶工业的重点课题之一。由于CPE与绝大多数橡胶相容性好,能与其并用和共硫化,因此CPE的应用越来越广。

过去,CPE多与通用橡胶并用用来改善其耐磨性、耐疲劳性或降低成本;现在,为满足橡胶制品综合性能不断提高的要求,CPE与氯醚橡胶、ACM、硅橡胶和FKM等特种橡胶的并用已成为研究重点,其中CPE与氯醚橡胶的共混<sup>[19]</sup>、CPE并用胶的动态硫化<sup>[20]</sup>已有报道。另外,CPE与再生胶的共混<sup>[21]</sup>也有报道。

### 1.3 氯磺化聚乙烯(CSM)

CSM是聚乙烯经氯化和磺化处理后制得的柔软而有弹性的新型高分子材料。CSM具有优异的耐臭氧老化性、耐燃性、耐天候老化性和良好的加工性能。

我国CSM的生产企业主要有吉林化学工业公司化工厂、湖南益阳化工研究所等,年产量约1 500 t。产品品种有CSM 2910,CSM 2300,CSM 3305和CSM 4010等,产品性能接近国际同类产品水平,氯质量分数在0.25~0.35之间,硫质量分数在0.008 5~0.012 5之间。

#### 1.3.1 应用

##### (1)胶带和胶管

由于CSM是氯含量较低的材料,具有耐燃性优异、耐辐射性较好且价格较低的特点,因此多用来代替CR用于各种传动带、输送带和胶管(包括汽车胶管和胶带)的制备<sup>[22-23]</sup>。一般来说,CSM在输送带中用于覆盖胶层和帆布胶,在传动带中用于帆布覆胶、压缩层和帘布贴胶,在夹布胶管中用于帆布覆胶、内胶层和外胶层,在吸引胶管中用于内胶层、中胶层和外胶层。

##### (2)其它制品

由于CSM的低烟性和低卤性,近年来广泛用于耐环境性电缆和电缆护套的制备<sup>[24-25]</sup>。另外,CSM还用于密封制品(包括汽车密封配件)、热水袋和胶板等橡胶制品的制备<sup>[22]</sup>。

#### 1.3.2 研究进展

CSM具有耐臭氧老化性和耐热氧老化性优异而压缩永久变形大的特点,因此CSM多

与各种橡胶并用使用,以获得较好的综合性能。近年来,对CSM与NBR和EPDM的并用作了较深入的研究<sup>[26-27]</sup>,取得了较好的效果;而利用CSM与SBR共混形成互穿聚合物网络来降低硫化胶压缩永久变形的效果也较好<sup>[28]</sup>。今后,应更全面开展CSM与通用橡胶和特种橡胶的并用,以期CSM在更多的橡胶制品中应用。

### 1.4 氯醚橡胶和FKM

#### 1.4.1 氯醚橡胶

氯醚橡胶(习惯上又称作氯醇橡胶)是以环氧化合物为单体,在催化剂作用下开环聚合而成的高分子弹性体。由于氯醚橡胶是主链含有醚键—O—,侧链含有极性氯甲基—CH<sub>2</sub>Cl的高饱和性聚合物,因此具有极好的耐油性、耐高低温性、耐臭氧老化性和优异的耐化学稳定性,且气透性小。

我国氯醚橡胶的生产企业主要有武汉有机实业股份有限公司、河北沧州化工厂等,产品有均聚型氯醚橡胶(CO)、二元共聚型氯醚橡胶(ECO 2406,ECO 2408)和三元共聚型氯醚橡胶(PECO 1206)3个品种,氯的质量分数在0.10~0.40之间。

近年来,氯醚橡胶以其优异的耐高低温性和耐化学稳定性在我国汽车配件,如薄膜件、燃料管、控制流量软管和蒸汽胶管中应用<sup>[23]</sup>,同时也在航空和船舶密封材料中应用<sup>[29]</sup>。另外,氯醚橡胶依靠其出色的气密性和耐介质性,尤其是耐制冷剂氟里昂性,在我国制冷压缩机密封件中逐渐得到应用<sup>[30]</sup>。

但由于氯醚橡胶价格较贵,因而其大量应用受到一定限制。为扩大氯醚橡胶的应用,我国开展了氯醚橡胶与各种橡胶的并用研究<sup>[18-31,32]</sup>,并取得了一定成效。

#### 1.4.2 FKM

FKM是指烯烃主链或侧链碳原子上含有氟原子的高分子弹性体。FKM具有优异的耐高温性、耐油性和耐多种化学药品侵蚀性。

我国生产FKM的主要企业有四川晨光化工研究院、上海有机氟材料研究所等,主要生产聚烯类FKM,产品有23型、26型和246型3

种型号。

在我国,FKM 主要用于密封制品(包括汽车密封制品),如外骨架油封<sup>[33]</sup>、汽车发动机曲轴油封<sup>[34]</sup>、巨型橡胶密封圈<sup>[35]</sup>和摩托车阀杆油封等。

由于 FKM 与金属的粘合性较差,因此 FKM 与金属的粘合是 FKM 应用的研究重点。我国橡胶行业对 FKM 与金属的粘合进行了大量的研究<sup>[36]</sup>,并探讨了通过配方调整来达到 FKM 与金属直接粘合的目的<sup>[37]</sup>。

## 2 特种橡胶应用存在的问题和发展方向

### 2.1 存在的问题

为适应高科技,特别是汽车工业技术发展对橡胶制品性能提出的越来越高的要求,特种橡胶已在我国橡胶制品中大量应用。但是,与先进国家相比,我国特种橡胶的应用还远不够广泛,很多高性能和高精密度的特种橡胶制品还需要进口,特种橡胶制品的发展速度还较缓慢。究其原因,主要存在以下问题:

(1)胶种和品种少。先进国家的特种橡胶不仅胶种多,而且每个胶种都有数个系列几十个品种,应用时选择余地很大;而我国仅能生产 ACM、CPE、CSM、氯醚橡胶、FKM 和硅橡胶等少数几种特种橡胶,且各胶种基本没形成系列产品,只有几个品种,应用时选择余地很小。

(2)产量小。我国各种特种橡胶的产量均较小,即使产量最大的 ACM 也没形成规模化生产,且多数胶种的制备还处于试生产阶段。

(3)质量不稳定。由于没形成规模化生产和系列化产品,因此我国特种橡胶的质量管理没有严格的标准,各企业、各批次的同种产品质量相差很大。

(4)专用配合剂少。我国特种橡胶的产量小、应用还不广泛,因此对其专用配合剂,如硫化剂、促进剂、防老剂和操作助剂等的开发和生产还不很重视,这对提高特种橡胶制品的质量十分不利。

(5)加工工艺和设备较落后。特种橡胶多用于制作高性能和高精密度的橡胶配件,对其加工工艺和设备的要求都较高,而我国对其加

工工艺的研究和专用设备的开发较少。

### 2.2 发展方向

要在我国全面推广特种橡胶的应用,在合成方面,必须改变我国特种橡胶胶种和品种少、产量小、质量差的局面。1998 年江苏东方化学建材集团有限公司、江苏德发树脂有限公司和台湾日胜化工股份有限公司合资兴建年产 6 000 t ACM 项目的实施和 1999 年兰州化学工业公司高饱和丁腈橡胶的研制成功,表明我国在特种橡胶的合成方面迈出了较大的一步。希望在此基础上,逐步开发或引进特种橡胶的生产技术,逐步实现各种特种橡胶的生产规模化和产品系列化,以在胶种、品种、产量和质量上满足我国对特种橡胶的需要。

在加工方面,除应注重开发和使用专用配合剂以提高产品性能外,还应深入研究加工工艺和引进、开发先进的加工设备;同时应重视特种橡胶与通用橡胶、特种橡胶与特种橡胶的并用研究,以更广泛地在各种橡胶制品中应用特种橡胶,并能制备高精尖特种橡胶制品,从而全面提高我国橡胶制品的质量水平。

## 3 结语

高科技产业,特别是我国国民经济的支柱产业——汽车工业,对特种橡胶配件的需求正日益增大。但无论是在产量还是在质量上,我国特种橡胶和特种橡胶制品都远不能满足它的要求,因此我国的特种橡胶和特种橡胶制品有很好的应用和开发前景。

## 参考文献:

- [1] 王敏. 丙烯酸酯橡胶的应用与开发[J]. 广东橡胶, 1999(6): 11-12
- [2] 贾德民. 国内外橡胶工业的一些发展趋势[J]. 广东橡胶, 1999(3): 3-5
- [3] 叶春葆. 聚丙烯酸系橡胶[J]. 天津橡胶, 1999(2): 5-8
- [4] 铁光杰. 丙烯酸酯橡胶在密封制品中的应用[J]. 橡胶工业, 1992, 39(7): 395-396
- [5] 高福年. 丙烯酸酯橡胶阀杆油封的研制[J]. 橡胶工业, 1993, 40(2): 98-102
- [6] 江华昌. 国产 JF-ACM(2323)-91 型丙烯酸酯橡胶在密封制品中的应用[J]. 特种橡胶制品, 1995, 16(5): 21-22
- [7] 佚名. 开发丙烯酸酯橡胶有前途[J]. 橡胶工业, 1997, 44

- (6); 368.
- [8] 唐坤明. 硫化剂在活性氯型聚丙烯酸酯橡胶胶料中的应用研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(10): 594-597.
- [9] 吉 静, 单绍峰. 丙烯酸酯橡胶的应用[J]. 橡胶工业, 1999, 46(7): 399-403.
- [10] 孙俊英, 陈运熙, 马晓兵. 橡胶加工助剂在 NBR 及 ACM 中的应用[J]. 橡胶工业, 1997, 44(9): 539-541.
- [11] 高福年. 利用操作助剂改善丙烯酸酯橡胶的工艺性能[J]. 橡胶工业, 1993, 40(9): 527-529.
- [12] 唐坤明. 国产 AR-100 型 ACM 的性能及加工工艺研究[J]. 1995, 42(6): 333-337.
- [13] 马文石, 吴绍吟. 废尼龙纤维/丙烯酸酯橡胶复合材料性能的研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(5): 269-271.
- [14] 唐坤明. 防老剂 TK100 的性能研究[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(1): 12-16.
- [15] 胡爱精. 电线电缆用氯化聚乙烯护套的研制[J]. 橡胶工业, 1995 42(2): 94-96.
- [16] 赵鹿合. 氯化聚乙烯/氯丁橡胶/丁苯橡胶难燃防水卷材的研制[J]. 橡胶工业, 1992, 39(11): 669-670.
- [17] 张清俊, 刘建军. 氯化聚乙烯在传动带中的应用[J]. 橡胶工业, 1990, 37(9): 568.
- [18] 李炳海, 刘选荣, 张华明, 等. 氯化聚乙烯填充复合材料[J]. 橡胶工业, 1990, 37(7): 389-391.
- [19] 赵 鑫, 曾繁涂. 氯醚橡胶/氯化聚乙烯共混物的性能研究[J]. 橡胶工业, 1998, 45(9): 528-531.
- [20] 周童杰, 张祥福. 氯化聚乙烯/NBR 动态硫化共混物性能的研究[J]. 橡胶工业 1999, 46(3): 142-145.
- [21] 朱元利. 氯化聚乙烯与再生胶共混物的性能研究[J]. 橡胶工业, 1994, 41(1): 13-14.
- [22] 朱元利. 氯磺化聚乙烯配方研究[J]. 橡胶工业, 1988, 35(10): 593-595.
- [23] 刘玉强. 汽车用橡胶材料的现状与发展[J]. 橡胶工业, 1999, 46(5): 309-311.
- [24] 欧阳衡. 国产氯磺化聚乙烯的特性及加工技术在电线电缆中的应用[J]. 橡胶工业, 1991, 38(6): 375-376.
- [25] 姚明明, 李玉华, 路 傲. 彩色低烟低卤 CSM/EPDM 电缆护套胶料的研制[J]. 橡胶工业, 1998, 45(3): 143-149.
- [26] 孟宪德, 纪奎江, 王丽敏, 等. 丁腈橡胶/氯磺化聚乙烯共混物耐臭氧老化及耐油性性能的研究[J]. 橡胶工业, 1992 39(5): 295-297.
- [27] 胡惠欢. CSM 对 EPDM 硫化胶耐热氧稳定性的影响[J]. 橡胶工业, 1997, 44(4): 201-204.
- [28] 杨金平, 杜江山, 李 玮, 等. 氯磺化聚乙烯/SBR 共混物的研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(4): 204-207.
- [29] 刘令勋. 氯醇橡胶在船舶尾轴密封中应用的研究[J]. 流体工程, 1985, 13(6): 19-20.
- [30] 杜喜林, 郝相城, 杜国忠, 等. 氯醇橡胶的性能及在制冷压缩机密封中的应用[J]. 特种橡胶制品, 1998, 19(5): 19-21.
- [31] 唐坤明. 聚丙烯酸酯橡胶/氯醚橡胶共混物性能的研究[J]. 橡胶工业, 1998, 45(4): 209-213.
- [32] 孟宪德, 古伍贤, 曹 钧. 氯醇橡胶/聚氯乙烯共混物的性能研究[J]. 橡胶工业, 1992, 39(4): 196-200.
- [33] 刘传成, 邹桂兰, 关玉坤. 氟橡胶外骨架油封的研制[J]. 橡胶工业, 1995, 42(5): 288-289.
- [34] 刘传成, 刘春贤. 氟橡胶油封的研制[J]. 橡胶工业, 1991, 38(7): 445.
- [35] 崔宝源. 巨型氟橡胶密封圈研制成功[J]. 橡胶工业, 1997, 44(6): 361.
- [36] 张洪雁, 谭光志. 氟橡胶与金属硫化粘接用硅烷偶联剂的研究[J]. 橡胶工业, 1993, 40(1): 9-13.
- [37] 林君辉. 直接与金属粘合的氟橡胶胶料[J]. 橡胶工业, 1989, 36(6): 337-338.

收稿日期 1999-08-27

## 橡胶小辞典 4 条

**环化橡胶** cyclized rubber 将经过稳定处理的胶乳与强硫酸作用, 使之形成环化结构, 再与鲜胶乳共混、凝固、压片和干燥所得。经环化处理的天然橡胶, 其不饱和度降低, 可用作坚硬的橡胶制品及机械的衬里。该胶与多种材料的粘合性能好。

**抗结晶橡胶** anti-crystallizing rubber 又称耐寒天然橡胶。天然橡胶经过处理使之生成部分反式 1, 4 结构, 打乱了分子结构的规整性, 在低温下不会发生结晶而保持良好的弹性

状态。

**氯化橡胶** chlorinated rubber 将氯气通入天然橡胶四氯化碳(或二氯乙烷)溶液进行氯化处理。根据氯化处理程度的不同, 可以得到不同氯含量的氯化橡胶。氯化程度高, 胶料的稳定性好。氯化橡胶大量用作防腐涂料和各种强力胶粘剂。

**氢氯化橡胶** hydrochlorinated rubber 天然橡胶与氯化氢作用, 得到饱和化合物, 氯质量分数控制在 0.290~0.305, 胶料具有良好的屈挠性能。该胶主要用作强力胶粘剂。