

产品应用

氯醚橡胶在汽车和办公自动化设备中的应用

刘爱堂

(西北橡胶塑料研究设计院, 陕西 咸阳 712023)

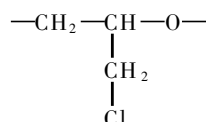
氯醚橡胶作为一种耐热、耐寒、耐油、耐臭氧性能均衡而优良的特种橡胶, 现已在汽车和办公自动化设备等领域得到广泛地应用。

为了适应汽车领域各种需求的变化, 例如, 因使用环境的高温化而要求提高橡胶材料的耐久性能; 为符合气体排放法规而必须改善汽车的功能性; 随着汽车再生利用法规的实施而对所用原材料作出的相应限制等, 氯醚橡胶在技术上也一直在进行着相关的改进和研究。

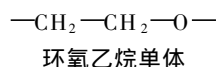
特别是近年来, 随着办公自动化设备的迅速普及, 氯醚橡胶以其特有的半导电性能(体积电阻在 $10^7 \sim 10^{10} \Omega \cdot m$ 的范围), 在普通纸复印机等电子传真装置用半导电性胶辊中也获得了大量地应用, 而且其用量在逐年增加。

1 氯醚橡胶的结构与特性

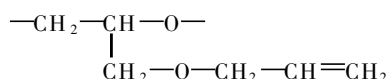
氯醚橡胶是由环氧氯丙烷(EP)、环氧乙烷(EO)、烯丙基缩水甘油醚(AGE)构成的开环聚合物(见图1), 其品种有: EP均聚物(CO)、EP-EO二元共聚物(ECO)、EP-AGE二元共聚物(GCO)、EP-EO-AGE三元共聚物(GECO)等。



环氧氯丙烷单体



环氧乙烷单体



烯丙基缩水甘油醚单体

图1 氯醚橡胶的结构

从图1可以看出, 氯醚橡胶所具有的一系列优良的特性主要是由聚合物的分子结构决定的。

即:

1. 因主链是由分子易于旋转的醚键构成, 所以低温屈挠性能或柔软性能优良;

2. 由于主链中不含有双键, 加之醚氧的极性, 所以耐热性能和耐臭氧性能均优于二烯烃类橡胶;

3. EP的侧链含有高极性氯甲基, 因此赋予了优良的耐油性能和耐燃油性能。而且, 聚合物内聚能大, 具有相当低的气体渗透性。另外, 氯甲基还起着交联点的作用, 可用乙烯硫脲和硫醇类硫化剂进行硫化;

4. 在保持耐油性能的同时, EO单体的作用是赋予低温屈挠性能、耐热老化性能、耐臭氧性能和离子导电性能。不过, EO的含量对氯醚橡胶的导电性能有很大的影响, 其含量增加会使体积电阻降低;

5. AGE单体的侧链含有双键, 能有效地减轻氧和臭氧对主链的破坏。同时, 侧链双键的反应性比主链高, 可阻止主链的断裂, 对抑制因热老化和含硫汽油引起的软化老化及耐臭氧性能的改善都是有利的。而且, 通过AGE侧链的双键也可进行硫黄或过氧化物硫化;

6. 在同等耐油橡胶中, 氯醚橡胶的耐热性能仅次于氟橡胶(FKM)和丙烯酸酯橡胶(ACM), 在标准ASTM D2000分类图中, 居于优良的125℃级。

另外, 从耐寒性能和耐油性能的均衡性来讲, 氯醚橡胶也不同于其他耐油橡胶。氯醚橡胶通过增加EO含量便可改善耐寒性能, 但由于作为主链的醚氧本身具有极性, 所以耐油性能几乎保持不变(耐乙醇汽油性能有所下降)。ACM通过控制侧链的长度可使耐寒性能和耐油性能保持平衡, 但如果要提高耐寒性能的话, 其耐油性能就会

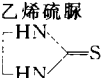
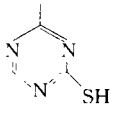
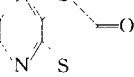
下降。丁腈橡胶(NBR)也同样,腈基含量减少,耐寒性能可得到改善,但同时也会使耐油性能降低。

2 氯醚橡胶在汽车中的应用

氯醚橡胶以其优良的耐油、耐热、耐寒、耐臭氧性能,在汽车用各种燃油胶管、进气胶管、滑油胶管、膜片等橡胶制品中得到广泛应用。

作为氯醚橡胶的硫化体系,通常是将乙烯硫脲(硫化剂)和四氧化三铅(吸酸剂)组合使用。其中,铅化物的毒性、乙烯硫脲对人体的影响开始令人担忧。因此,出于环保和安全的考虑,现已开发出了可替代的硫化体系,见表1。

表 1 氯醚橡胶的硫化体系

硫化剂	吸酸剂	备注
	Pb_3O_4 MgO	铅化物的毒性, 乙烯硫脲的毒性
	MgO	硫化速度快, 胶料存放稳定性差
	合成水滑石 MgO	硫化速度快, 胶料存放稳定性良好

另外,由于燃油费用的降低、燃油燃烧效率的提高、燃油成分的变动和排放法规的实施,所以胶管的结构也在发生变化。特别是随着电子控制燃油喷射装置的普及,要求燃油胶管必须具有一定的耐含硫(酸性)汽油性能。因此,燃油系统胶管也正在从丁腈橡胶(NBR)/氯丁橡胶(CR)结构向耐燃油渗透性能更好的氟橡胶(FKM)/氯醚橡胶橡胶结构转换。作为耐耐燃油渗透性能更好的材料,其氟树脂、FKM/氯醚橡胶构成的材料在不断增加。由于这类胶管需要不同聚合物间的交联、粘合技术,表2所示为氯醚橡胶与FKM、氟树脂的粘合配方。

3 氯醚橡胶在办公自动化设备中的应用

近年来,办公自动化设备(OA)的发展相当引人瞩目。在橡胶领域中,对面向OA用的制品也

提出了高性能化、高功能化的要求。其中,氯醚橡胶以其独特的半导体功能已在打印机、复印机等感光体的胶辊中获得了应用。

对氯醚橡胶的导电机理,大致可归纳为以下几点:

1. 由于主链是由离子配位能高的醚键构成,所以可进行高概率的离子配位;
2. 随着高分子链的链段运动,已配位的离子在连续相互作用的同时,也会发生变动和移动。因此,EO的含量对氯醚橡胶的导电性能有较大的影响。

表 2 氯醚橡胶与FKM、氟树脂的粘合

氯醚橡胶 被粘物	铅配合 FKM	无铅配合 FKM	无铅配合 氟树脂
ECO	100	100	100
炭黑	50	45	80
增塑剂	15	5	5
软化剂	3	2	2
防老剂	1	1	1
Pb_3O_4	5	-	-
$Ca(OH)_2$	6	-	-
合成水滑石	-	6	3
MgO	-	-	3
双酚类环氧树脂	2.5	-	-
DBU 酚醛树脂盐	1.5	1.5	1.5
CTP(N 环己基硫代邻苯二甲酰亚胺)	1	1	-
CBS(N 环乙基 2 苯并噻唑次磺酰胺)	1	-	-
ETU(1,2 亚乙基硫脲)	1.2	-	-
6 甲基噻唑啉 2,3 二硫代碳酸酯	-	1.2	1.5
剥离强度 $(N \cdot cm^{-1})$	34.0	42.1	27.0
剥离状态	内聚破坏内聚破坏内聚破坏		

注:FKM(质量份):Viton E 430 100, N770 15, $Ca(OH)_2$ 6, MgO 150[#] 3; 氟树脂 THV 150G。

就赋予半导体性能的橡胶材料来讲,现有电子导体体系和离子导体体系两种类型。其中,通过在橡胶中添加炭黑等导电性填料的电子导电性粒子分散型橡胶材料的优点是对温度和湿度等使用环境的依赖性较小,但存在有电阻率因填料用量多少有关的微妙差异、炭黑结构的破坏(在胶料加工过程中受剪切力作用而引起的结构破坏)、分散不良而产生波动,以及对电压依赖性大等缺点。可氯醚橡胶作为典型的离子传导型橡胶材料,其优点是导电性能较为稳定,对电压的依赖性也比较小,但因温度和湿度等使用环境而引起的导电性能变化比较大。对电子导电性粒子分散型橡胶材料和离子传导型橡胶材料来讲,尽管各自都有

优缺点,但随着电子传真装置的彩色化、高速化,离子传导型橡胶材料的应用将会愈来愈广。

图 2 所示为 EO 含量与体积电阻的关系。从图 2 可以看出,EO 含量愈高,电阻率愈低。这被认为是由于主链中离子配位能高的氧乙烯将吸附水中的水合离子配位,其配位离子随着高分子链的链段运动,并在连续改变相互作用的配偶子中逐渐移动而导致的结果。

可是,当 EO 含量增加至一定量以上时,因结晶增大,反而会阻碍离子传导性能。而且,在高温高湿环境下,因吸潮(EO 具有亲水性能)而使电阻值会大幅下降(见图 3)。这样作为胶辊使用时,同样会因周围温度和湿度的影响使电阻率产生波动,特别是在打印时很容易出现色斑和脱色现象。

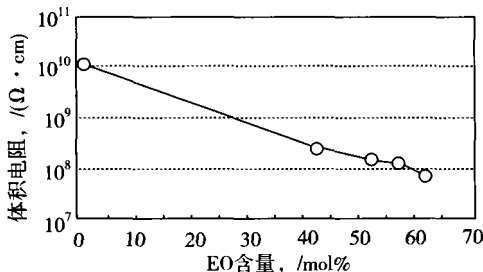


图 2 EO 含量与体积电阻的关系

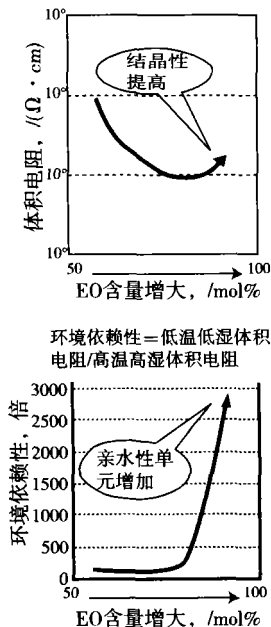


图 3 EO 含量与体积电阻和环境依赖性的关系

为了适应近年来普通纸复印机、打印机等电子传真装置的高速化、彩色化、图像高质量化的要求,日本大曹公司通过实现共聚组成比的最佳化,在エピクロマ CG-102、DG 产品的基础上,现已开发出了新型半导体性氯醚橡胶 エピオン 301,并已开始销售。

エピオン 301 的 EO 成分在 60mol% 以上,在显示出高离子传导性能的同时,在高湿度的环境下也可以实用(见图 4)。其硫化剂,除适用以硫脲类为主的利用氯原子反应性的硫化剂外,由于在侧链中含有不饱和基的 AGE,所以也可采用有机过氧化物、硫黄-有机促进剂等硫化体系进行硫化。

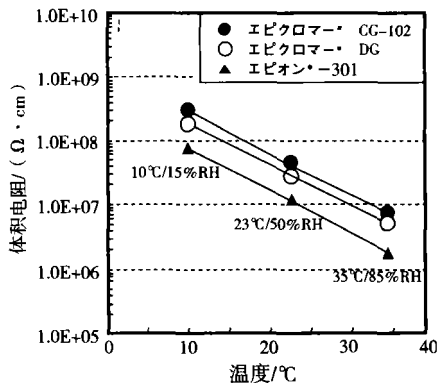


图 4 エピオン 301 在各环境下的导电性能

4 结语

以上,本文就氯醚橡胶在汽车、OA 中的应用进行了介绍。

今后,在汽车领域中,随着环保法规的继续强化,禁用和削减的物质也会相应地增加,因此,提高氯醚橡胶的安全可靠性、降低配合剂中的环境污染物质都是有待研究的课题。

另外,在电子传真装置领域中,随着 OA 的快速普及,在由单色机向彩色机转换或过渡的阶段,氯醚橡胶的需求量将会愈来愈大。从另一方面来讲,随着彩色机的图像高质量化、高速化、小型化、低成本化的进展,对其材料的特性也提出了更为苛刻的要求,因此提高氯醚橡胶本身的特性是十分必要的。

参考文献:略