

# 氯醇橡胶在 Passat B5 气门导管中的应用

飞霞, 黄顺道

(宁波兴亚橡塑集团有限公司, 浙江 宁波 315609)

摘要: 在开发上海大众 Passat B5 车型气门导管过程中, 就日本瑞翁公司生产的混炼胶 EZCM C001C4 与自主研发开发的氯醇橡胶对比, 探明氯醇橡胶配合性能、热氧化性能等方面特点。

关键词: 氯醇橡胶; 气门导管

现在, 人们对环保问题越来越重视。为了解决汽车对环境造成的污染问题, 并解决燃料应用问题, 从而达到多样化、高性能化, 扩大车种类型, 降低成本等目的, 各汽车制造厂在技术上进行了各种各样的改进和革新。

其中, 在环境问题上采取的主要措施是: 导入排气净化系统, 轻量化、小型化或开发小型发动机。而在开发高性能汽车中, 装入涡轮增压器、电子燃料喷射装置等装置容易引起发动机室内、排放气管类、润滑油管类周围温度的大幅上升, 这给橡胶 (特别是发动机周围所用的各种橡胶制品) 带来了很大的影响。因此, 汽车厂对高功能、高性能橡胶制品的要求非常强烈。本文采用具有耐热、耐油、耐臭氧、耐寒性能优良的氯醇橡胶, 研制上海大众汽车有限公司产帕萨特 Passat (B5) 用气门导管, 结果表明, 在德国大众公司 VW 521 36 标准下, 日本瑞翁公司生产的混炼胶 EZCM C001C4 与自主研发胶料在热空气老化方面具有各自特点。

## 1 实验

### 1.1 原材料

混炼型氯醇橡胶 EZCM C001C4 日本瑞翁公司生产; C55 武汉有机实业股份有限公司生产; 炭黑 N539 苏州炭黑厂生产; 炭黑 N550、N234 上海卡博特公司生产; 其它助剂为市场上所售产品。

### 1.2 试验仪器与设备

XK-160 型开炼机, 上海第一橡胶机械厂产品; 平板硫化机 XIB-100 T 青岛化工机械厂产品;

硫化仪 RHEOMETER 100 美国孟山都公司产品; 橡胶拉力机 XLL-250 上海化工机械四厂产品; 老化试验箱 401, 上海实验仪器厂产品。

### 1.3 试验配方

配方 (质量份): 生胶 100 氧化物 5 硬脂酸锌 1.5 炭黑及其改性剂 50 促进剂 2 加工助剂 3

### 1.4 加工工艺

氯醇橡胶先塑炼一次, 依次加入少量炭黑、防老剂、细料、剩余炭黑, 辊温为 60℃ 左右, 否则混炼时容易产生粘辊现象。改善粘辊性能: 常温下, 氯醇橡胶炼胶容易粘辊, 加之该胶本身强力较低, 混炼初期较困难, 加入少量硬脂酸或硬脂酸锌, 白蜡也可以解决。

### 1.5 性能测试

按德国大众汽车公司 VW 2 8. 1, VW 521 36 材料性能按 TI520 52 具体见表 1。

## 2 结果

### 2.1.1 不同促进剂的对比

我们选择了促进剂 NA-22、丙烯基硫脲、TRA (四硫化双五次甲基秋兰姆) 以及 EZ/TT/M 并用系统进行了对比试验, 试验结果列于表 1。

由表 1 可见, 促进剂 NA-22、TRA 丙烯基硫脲均可交联氯醇橡胶, 它们二段硫化后的硫化胶均具有较好的物理机械性能, 其中以促进剂 NA-22 的均衡性能最好, 其硫化胶的强度、伸长率以及变形均优于其他对比硫化胶。丙烯基硫脲的化学结构与 NA-22 相似, 它的硫化效果比前者稍

差,两份丙烯基硫脲的交联程度比 1.5份 NA-22 低。使用 TRA硫化胶物理性能可以,但 TRA体系硫化时腐蚀模具较严重,使用上存在一定困难。A4一段硫化欠硫,表面有较大凹坑和粘模现象,无法生产。

2.1.2 不同补强剂对氯醇橡胶物性的影响

在实际应用中,氯醇橡胶必须添加炭黑补强。根据国内外试验研究,炭黑对氯醇橡胶的软化型老化有一定的抵制作用。这可能与炭黑表面的醌形结构和氯醇橡胶之间形成的化学交联有关。我们选用了炭黑 N539、N234 白炭黑,经试验, N539 与 N234 配合比为 25/25 其物理机械性能最佳,具体见表 2。

表 1 不同促进剂对氯醇橡胶性能的影响

配方编号	A1	A2	A3	A4
促进剂	NA-22	TRA	丙烯基硫脲	EZ4 TT1 M1
	1.5	2	2	一段欠硫
硫化条件:	155°C×30min 一段硫化 150°C×6h			
邵尔 A型硬度 /度	72	72	70	
拉伸强度 /MPa	15.2	12.3	11.6	
100%定伸应力 /MPa	6.5	6.3	5.4	
拉断伸长率 /%	302	280	356	
永久变形 /%	6	8	9	

注:配方(质量份):氯醇橡胶 100 硬脂酸锌 1 NBC 0.8 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 5 补强剂 40 其他 2。

表 2 不同补强剂对氯醇橡胶物性的影响

补强剂品种及用量	无补强	25份 N234 25份 N539	35份 N234 35份 N539	35份 SO <sub>2</sub> 35份 N539
拉伸强度 /MPa	5.0	14.7	14.3	12.6
拉断伸长率 /%	450	253	213	190
邵尔 A型硬度 /度	60	75	80	84
150°C×96h老化后				
邵尔 A型硬度 /度	54	85	94	94
拉伸强度 /MPa	4.5	16.3	12.4	12.5
拉断伸长率 /%	380	175	1.30	140

2.2 与 EZCM C001 C4混炼胶性能对比

为了验证我们自主开发的胶料,同日本瑞翁公司 EZCM C001 C4进行了对比试验。经初步试验, EZCM C001 C4混炼胶其工艺性能较好,但其热空气 150°C×100h老化后的拉伸强力,伸长率达不到上海大众 T1523 61标准,而我们自主研制的胶料性能指标基本达到大众标准(具体见表 3)。通过对表 3的分析,我们认为,造成 EZCM C001 C4胶料不达标的原因可能是:氧或热因素作用下使 EZCM C001 C4胶料劣化,在这一过程中,

将同时引起硫化胶的分子交联和断裂反应,在 150°C×100h中 EZCM C001 C4胶料断裂占主要部分,呈现软化状态,这样就破坏了氯醇橡胶的最佳交联状态而使物性下降。

表 3 EZCM C001 C4与自主开发胶料性能对比

物 性	德国大众 T1523 61标准	EZCM C001C4	自主 开发
邵尔 A型硬度	70±5	70	73
拉伸强度 /MPa	>9	11.2	15.6
拉断伸长率 /%	250~550	280	510
110±3°C×24h永久变形 /%	<60	25.3	47.4
再撕裂强度 /MPa	>6	4.4	20.8
低温特性 (-35°C×24h)	无裂纹	无裂纹	无裂纹
腐蚀性	不会使电 解铜发黑	不会使电 解铜发黑	不会使电 解铜发黑
耐臭氧特性	无裂纹	无裂纹	无裂纹
110°C×100h老化试验			
邵尔 A型硬度 /度	增加 0~+6	73	77
拉伸强度 /MPa	>9	11.8	16.7
拉断伸长率 /%	>250	240	330
150°C×100h老化试验			
邵尔 A型硬度	增加 0~+12	73	81
拉伸强度 /MPa	>9	7.1	12.6
拉断伸长率 /%	>150	200	220
再撕裂强度 /MPa	>3	4.6	6.5
耐油试验 (93汽油)			
邵尔 A型硬度	增加 0~-14	63	63
拉伸强度 /MPa	>6	9.9	11.7
拉断伸长率 /%	>150	240	350
再撕裂强度 /MPa	>1	1.8	13.4
耐油后干燥试验 (93汽油)			
邵尔 A型硬度 /度	增加 0~+10	74	75
拉伸强度 /MPa	>9	11.9	16.4
拉断伸长率 /%	>150	290	490
重量变化试验			
耐油后试验 (93汽油)	增加 0~+40%	5.93	6
耐油后干燥试验 (93汽油)	减少 0~9%	-3.54	-1.6

注:自主开发配方(质量份):氯醇橡胶 100 硬脂酸锌 1 NBC 0.8 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 5 补强剂 40 其他 5。

而我们自主开发的胶料在配方设计过程中,选用了比较合理的促进剂和补强剂,使硫化胶的性能达到比较均衡的状态,其物理性能其本满足上海大众 T1523 61标准要求。

2.3 防止模具腐蚀的措施

氯醇橡胶因含有氯原子对金属有腐蚀作用,模具经长期使用后,会产生斑点状腐蚀,虽经镀铬处理也无济于事。经试验,在模具内表面采用四氟乙烯喷涂处理,能有效防止氯醇橡胶对模具的腐蚀。在配方方面,可采用增加金属氧化物用量,减少促进剂用量可减少模具腐蚀。(下转第 12页)

生成聚磷酸强脱水剂,促使有机物表面脱水生成炭化物,加之生成的非挥发性磷的氧化物及聚磷酸对基材表面进行覆盖,隔绝空气而达到阻燃的目的,同时由于 APP含有氮元素,受热分解释放出 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等气体,这些气体不易燃烧,阻断了氧的供应,达到了阻燃增效和协同效应的目的。

#### 4 无机阻燃剂

主要使用的是氢氧化铝,它通常含 35%的结晶水,吸热量为每克 1.97 kJ分解 1m<sup>o</sup>的氢氧化铝要吸收 91.25 k的热量,同时水蒸气还能吸收热量,使整个体系降温,还可冲淡可燃气体浓度,使燃烧停止。水蒸气还能捕捉到有害气体,减少烟雾。利用偶联剂改善氢氧化铝的表面性质可以提高加工性能、耐水性等,通过超细化加工可以提

高其脱水温度,改善加工性。氢氧化铝与某些无机化合物复合并用,可以提高阻燃性和抑烟性,如与钼酸铵、氧化锌、氧化锑、红磷等复合。

氢氧化镁在 340~490℃时分解,吸热量为每克 783 J需较高温度才起脱水反应,吸热量较小,对抑制材料温度上升比氢氧化铝差,但对聚合物的炭化作用优于氢氧化铝。

通过卤—锑复合体系、氮系、磷系和无机阻燃剂的复配,我们虽然获得了阻燃效果良好的 MT668型覆盖胶配方,但是应该看到的是,随着全球安全环保意识的日益加强,人们对防火安全及制品阻燃的要求越来越高。欧美等经济发达国家已限制使用含卤阻燃剂,无卤、低烟、低毒的环保型阻燃剂已成为人们追求的目标。

(上接第 9页)

#### 3 结论

1. 采用促进剂 NA-22、炭黑 N539与 N234并用的氯醇橡胶的硫化胶性能较好。

2. 在 150℃×100 h中,日本瑞翁公司的 EZCM C001 C4胶料老化性能不能达标。

3. 氯醇橡胶硫化时易污染模具,模具内表面可喷四氟乙烯加以解决。

(上接第 10页)

#### 3 结论

通过以上三种胶浆的试验对比,笔者认为双组分水乳胶浆具有安全(生产过程不易着火)、环保(无有害气体挥发)、生产成本低、储存稳定性好、产品质量稳定等优点,而且生产设备和工艺不需大的调整,完全可以替代汽油胶浆。

表 1 三种胶浆的粘合强度

胶浆种类	汽油胶浆	单组分胶浆	双组分胶浆
包布粘合强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	2.67	2.56	2.63

表 2 三种胶浆的 V带成品疲劳寿命

国家标准	汽油胶浆	单组分胶浆	双组分胶浆
4×10 <sup>6</sup>	5.7×10 <sup>6</sup>	5.3×10 <sup>6</sup>	5.6×10 <sup>6</sup>

### 风神研制出 26.5-25-32 PR L5/G-24 无内胎工程机械轮胎

日前,风神轮胎股份有限公司又一个个性化工程胎产品——26.5-25-32 PR L5/G-24超加深花纹无内胎工程机械轮胎试制成功,我公司 L5/G-24系列宽基工程机械轮胎家族又增添新的成员。

该轮胎标准轮辋为 22.00/3.0 新胎充气后断面宽 675 mm±3.5%,充气后外直径 1798 mm±1.5%,在速度为每小时 10 km 气压为 550 kPa 时,负荷为 17000 kg 在速度为每小时 50 km 气压

为 4250 kPa 时,负荷为 11200 kg

该产品主要配套用于 ZL-60型装载机及其它同类型机械,也适用于多种条件下作业的推土机和挖掘机,该轮胎胎体坚固耐用,承载能力高,安全性能高,轮胎行驶面宽大,胎面厚实,花纹设计为直横向花纹,花纹块面积与轮胎行驶面的比例高达 80%,花纹深度为普通花纹深度的 2.5 倍,胎面胶采用耐切割配方,轮胎耐磨、耐刺扎、耐切割性能优良,特别是在各种矿山、煤田、建筑工地等极恶劣的施工现场能发挥其经久耐用、高效率的使用性能。

该产品的成功试制,使 L-5/G-24 系列产品已达到 5 个规格。  
何红卫