

行业发展 SPECIAL REPORT

国内外汽车用橡胶制品技术进展

王进文, 田玉坤, 王象民

(西北橡胶塑料研究设计院, 陕西 咸阳 712023)

摘要: 橡胶是汽车不可或缺的材料, 因为其所拥有的大变形以及变形复原能力是其他材料所不具备的。毫无疑问, 在汽车 100 多年的发展进程中, 橡胶配件技术做出了巨大的贡献。由于橡胶具有柔性才使汽车部件提高了耐久性和可靠性。浅谈近年来国内外汽车用非轮胎橡胶制品材料及加工技术的进展。

关键词: 汽车; 橡胶; 密封; 胶带; 胶管; 技术进展

橡胶是一种非常独特的材料, 能够承受反复的大变形和复原过程, 这是其他材料所不具备的。回顾汽车的发展史, 可以说, 如果不是得益于橡胶的独特性能, 就不会有 100 多年的汽车发展史。

在现代汽车中, 约 5% 重量的部件由橡胶制成。每一个部件对于车辆的质量而言都是不可缺少的, 其中许多还与安全因素相关。汽车橡胶制品一般是指除轮胎以外的各种橡胶制品, 主要包括各种胶管、传动带 (V带、同步带)、密封制品 (油封、密封条、圈垫等)、减震橡胶及安全制品等。一辆汽车上用的橡胶配件有 400 ~ 500 种, 以桑塔纳轿车为例, 其所用橡胶制品质量达 66 kg, 折合生胶将近 20 kg。目前世界上拥有 8 亿辆汽车, 但全球有 65 亿人口, 也就是说全世界人口中只有不到 12% 的人享受到了拥有汽车带来的好处。预计到 2020 年, 在用的汽车数量将增加 50%, 达到 12 亿辆, 到 2030 年将达到 16 亿辆, 将给汽车用橡胶制品带来更加美好的发展前景。

1 密封制品

1.1 材料

目前, 普通密封材料如丁腈橡胶 (NBR) 等仍大量使用, 但已逐渐难以满足新技术的要求, 特种高性能橡胶如氟橡胶 (FKM)、氢化丁腈橡胶 (HNBR)、丙烯酸酯橡胶 (ACM) 等的研究和应用都发展很快, 用量日益增大。

FKM 是近年来汽车用特种橡胶中用量增长

最快的胶种之一。世界上 FKM 的年生产能力为 1.4 万 t, 产量约 7000 t, 其中 60% 用于汽车制品。该胶与 NBR 相比, 具有优异的耐高温性能、耐各种新型燃油和燃油添加剂性能及形状稳定性。FKM 主要用于发动机 阀杆密封、气缸套密封、离合器密封、空气滤清器密封。为适应汽车工业需要, 近年来国外开发出了具有耐低温柔性、含氟量为 30% ~ 40% 的磷腈氟橡胶, 可在 280℃ 下长期使用。

国内 FKM 生产厂家有上海有机氟研究所 (三爱富公司) 和四川晨光化工研究院等单位, 目前全国产量 400 左右, 基本上能满足国内需要, 但与国外产品相比, 品种牌号不如国外多。美、日等国均有 60 多个牌号, 撕裂强度好, 而且在生胶合成时就加硫化剂, 因而工艺性能好, 成品率高。为适应汽车燃油结构的变化, 氟橡胶新品种不断被开发, 如美国 3M 公司研制成功的耐燃油 (包括含 20% 乙醇和液化气的燃料) Fluorel 2182 氟橡胶和 FKM-542 氟橡胶, 后者对高压蒸汽稳定; 英国 Dowty 公司开发的高含氟量 Fluorobon 97110 氟橡胶, 其制品可在 -15℃ ~ 200℃ 温度下使用, 对汽油、脂肪烃及臭氧有很好的稳定性。

HNBR 是将乳聚丁腈橡胶溶液在催化和高压下加氢而成的。其特点是: 耐热性能好, 过氧化物硫化胶在 160℃ 空气下可以连续使用 1000 h 以上, 而 NBR 在 150℃ 时便失去连续使用价值; 耐油性优异, 耐燃油和掺醇燃油性能均大大优于相

应的 NBR及 NBR与 PVC的混合物;耐寒性优于 NBR;耐臭氧老化性能及耐多种介质(热水、酸、碱、醇)性能突出;耐磨性与强度亦佳。由于 HNBR的一系列优越性能,在汽车橡胶制品中应用日益广泛。吉化公司研究院和兰化公司研究院先后开发成功 HNBR并通过了鉴定。据报道,吉化试制品各项性能已达到日本瑞翁公司生产的 Zeopol 2020的水平。HNBR在特种橡胶中是最有发展前途的胶种之一,主要用于代替 NBR、CR及 FKM其需求量将日益增加。

硅橡胶由于价格较高,曾经很长时间应用缓慢。随着产量提高,价格下降,加之汽车工业对发动机使用寿命的提高,硅橡胶已在汽车行业中获得大量应用。近几年,国内对硅橡胶(尤其是混炼胶)的研究和生产发展迅猛,出现了不少较大规模的企业,更为可喜的是这些企业在研发方面都投入较大。由于液体硅橡胶可以注射成型,易于加工成公差要求严格、形状复杂的制品,且性能优良,所以近年来的用量也在不断扩大。

ACM具有仅次于 FKM的耐温、耐油和耐候性能,尤其耐含硫、磷类添加剂的润滑油性能优异,主要应用于汽车油封等,随废气排放趋于严格,汽车较多地采用了极压润滑油,ACM用量将会进一步增加。近几年,国内 ACM的应用推广仍较缓慢,这与生胶质量和稳定性与国外产品有差距,配合技术研究不足有关。ACM在国外应用已非常广泛,国内应加快开发力度,提高配合水平和胶料性能。国外 ACM研究进展之一是将其与 FKM并用,通过并用提高其耐热性能、耐油性能及压缩变形,价格适宜且综合性能优良;二是开发无需二次硫化的品级,以改进低温性能和加工性能,降低对模具的腐蚀。

三元乙丙橡胶(Ethm)具有良好的耐候性和耐磷酸酯液压油性能,可应用在汽车刹车系统,但主要还是汽车密封条。目前,国外发达国家已经完全取代 NR和 CR国内企业在产量上也已具相当规模,但仍有相当数量的汽车密封条用 CR或 NR制造。Ethm的配合和产品质量仍有待提高。

饱和氯化聚醚丁腈橡胶(PNBR)是由 NBR和氯化聚醚树脂(CPS)接枝改性而成,分子链双键高度饱和,具有类似 HNBR的较强耐腐蚀性能、耐磨、耐臭氧老化,CPS含 Cl基团可提供交

联,降低压缩变形性能。PNBR具有平衡的综合性能,可应用于汽车高温往复油封。

由于新材料的开发速度远跟不上对材料要求的变化和提高,使并用弹性体的开发成为技术发展的热点。比如汽车发动机高功率化对周边密封制品用 ACM的耐热性和寿命的要求提高,如采用氟橡胶也会因发动机机油中胺类添加剂的使用出现硬度增大,拉断伸长率下降,微小龟裂的不良现象,汽车领域对弥补 FKM和 ACM缺点的中间特性的橡胶材料的需求正在不断增加。通过共混制备 FKM/ACM早已有研究,但近几年才获得新的突破。日本公司采用 IPN(互穿聚合物网络)技术成功开发出成本特性优良的新型耐热弹性体复合材料(FAG),属于原来材料不能适应的 FKM和 ACM中间区域材料。技术关键在于相容性良好的聚合物组合和耐热性交联体系的选择。复合材料连续使用温度较 ACM高约 25℃,在 175℃下具有良好的密封性能,对发动机油、变速箱油具有优良的耐久性能,低温性能较两种材料均有提高,加工性能优良。

聚氨酯弹性体(PU)具有优异的物理机械性能和耐油性能,是液压传动与控制系统最重要的密封件材料,其应用越来越广泛,在密封新技术(结构)的发展中往往是关键材料。为了适应液压传动系统的更高要求,PU材料在不断改进。其一是提高其高温性能和压缩永久变形性能。有报道采用更高级的原材料和特殊的合成技术制造的聚氨酯密封件,可以提高永久变形性能并显著提高耐热性。

1.2 产品设计

随着 CAD/CAE技术的发展和现代化及智能化生产方式的出现,传统的产品设计模式已经不能满足现代生产的需要,CAE技术已经成为设计过程中不可缺少的一部分。西北橡胶塑料研究设计院与北京化工大学最近联合开发了“橡胶密封件优化设计平台系统”。该平台的特点是,建立了结构和材料参数数据库和为使用者提供专家知识库;建立了各种密封件有限元分析模型并能对其进行有限元分析,通过分析计算,能优化出密封结构、材料选择以及装配压缩量等影响密封性能的参数;能实现密封件的尺寸驱动,在优化过程中,各结构尺寸调整后,设计图形自动更新,并能

快速转化为 FE模型; 利用优化结果数据可自动生成制品和模具设计图纸, 指导生产。该设计平台经过进一步的应用检验和不断的完善, 将为设计者带来方便, 如缩短产品的开发周期, 降低产品的投入成本, 从而增强市场竞争能力。

1.3 高功能化和复合化

实践证明, 对密封件进行表面处理可降低动态使用条件下的磨损, 延长使用寿命, 同时还可改善耐介质等性能。表面处理方法主要有化学处理方法和物理方法。化学处理包括卤化和磺化处理, 较成熟的技术有二氟化氙晶体氟化, 氟化后形成的氟化膜可使硫化胶表面更加致密、均匀, 在减小摩擦系数的同时还改善耐介质性能。物理方法有表面沉积法和表面包覆法。在专用装置中, 密封件表面沉积聚对亚苯基二甲基薄膜, 所形成的薄膜具有很好的延展性、透明、摩擦系数低, 能改善密封件的性能。塑料包覆橡胶 O形圈是指以橡胶 O形圈为内芯、外用塑料管或薄膜全包覆, 以特殊工艺复合而成的特种橡胶 O形圈。可应用于普通橡胶 O形圈无法适应的某些化学介质等特殊工作环境中, 弹性由橡胶内芯产生, 而抗化学介质特性由无缝的塑料包覆层保证, 该产品既有橡胶 O形圈所具有的弹性、低压缩永久变形性能, 又具有塑料特有的耐热、耐寒、耐油、耐磨、耐天候老化、耐化学介质腐蚀等特性, 可应用于各种动态和静态密封场合, 代替部分传统的橡胶 O形圈。塑料包覆橡胶 O形圈在国外的制造技术已有 40多年的历史, 起初是以机械车削法将聚四氟乙烯 (PTFE)薄膜包覆在橡胶 O形圈上, 为适应使用工况条件的需要, 有时包覆一层, 有时包覆二层, 其目的是尽可能的减少密封介质泄漏对橡胶圈产生的侵蚀, 由于这种产品存在一定的缺点, 又开发了全氟乙丙烯 (FEP)和四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚的共聚物 (PFA)管全包覆的橡胶 O形圈, 这是当前国内外应用最多的结构和品种, 主要包覆橡胶 O形圈制造材料, 有氟橡胶、硅橡胶、乙丙橡胶、氯丁橡胶等。塑料包覆橡胶 O形圈目前在美国、英国、日本、德国、意大利等国家都有较多应用。我国制造塑料包覆橡胶 O形圈虽有 30多年的历史, 但制造全包覆橡胶 O形圈的技术才有十多年的历程, 当前除满足国民经济发展的需要外, 还有部分产品销往国外。

2 传动带

传动带的许多技术进步和发明与汽车工业的发展息息相关, 如 V带的发明, 切边 V带、多楔带和同步带的快速发展, HNBR在同步带的应用, EHM在多楔带中的应用等, 都是为了适应汽车工业最新技术要求而获得迅速发展的。近年来, 由于全球气候变暖、环境保护和对汽车舒适性的要求, 节能、排放和 NVH(噪声、振动和平稳)是汽车工业主要话题。如何提高燃料利用率和减少废气排放, 提高维修周期一直是汽车工业研究的目标。为了适应这些变化, 国外一些著名传动带厂家对汽车传动带进行了许多改进和性能提高。

齿形多楔带类似于齿形切边 V带, 即在楔带切成齿形, 以提高传动带的屈挠性能及散热性能, 可明显提高使用寿命。固特异公司研究表明, 经相同的 CR高温疲劳试验, 普通多楔带仅达 66 h 而有齿多楔带可达 167 h 有齿多楔带还可降低对带的装配精度要求。但有齿多楔带在使用时通过带轮会带进带出空气流, 产生有节奏的气流声。DAYCO公司做成不规则齿形带以抵消这种声音。

弹性多楔带长度比轮系计算周长小, 带在装配时, 使用专用工具强制拉伸在固定的带轮上, 通过带的弹性变形力使其产生足够的张力, 在整个使用过程中无需调整张力, 这样可以省略张力调节机构。近几年来, 小型家用轿车为了简化发动机前端附件传动轮系结构也开始使用弹性多楔带作为驱动用带。弹性多楔带一般使用拉断伸长率大于 20%的高捻度的尼龙纤维作为强力层线绳。

近年来, 多楔带在汽车上得到普遍应用, 而发动机室的温度越来越高, 有的要求橡胶件能耐 150℃, 瞬间能耐 170℃, 传统的 CR已达不到要求。由于 HNBR过于昂贵, 研究发现小量的油污并不对发动机前端的皮带造成损害, 可使用较廉价耐热性好的 EPDM作为多楔带主体橡胶材料。但 EHM的耐磨性、高温抗撕裂和动态性能不理想, 与其它材料粘合差, 这些都需要通过改性, 如添加 ZDA或 ZDMA和与其它材料并用加以解决。EHM多楔带耐高温性能和高温疲劳寿命明显提高, 如 CR多楔带 107℃下疲劳寿命只有 50 h 而 EHM多楔带在 121℃下疲劳寿命可达 125 h

HNBR已逐渐发展成为当今世界汽车同步带生产首选的标准弹性体材料。90年代后期, 全世

界汽车工业发展迅速,市场竞争激烈,汽车生产厂家纷纷想方设法通过最大限度地延长凸轮轴传动同步带的使用寿命来提高汽车发动机的工作性能,目前,世界上几乎所有的汽车生产厂家都在通过使用 HNBR同步带来提高汽车的产品质量。实践证明,在一般行驶条件下 HNBR同步带的工作寿命可达 10万~15万 km。

现代的汽车对同步带的要求是:使用寿命达 25万~30万 km,使用温度 $-35\sim 150^{\circ}\text{C}$,瞬时高温可达 175°C ;耐油性 $\geq$ CR 150 $^{\circ}\text{C}$ 下台架寿命可达 3000 h而且在提高耐油性能时不牺牲其低温性能,带齿的动态储存模量 $\geq 1.4\text{MPa}$ 。要达到如此高的条件,只有采用过氧化物硫化的 HNBR/甲基丙烯酸锌复合物与芳纶短纤维补强的复合材料。

汽车同步带由于制造工艺的限制,带的背部一般都是纯橡胶,由于现在汽车同步带在使用时背部需同时带动其它部件如水泵及张紧机构,尤其是直喷式柴油发动机,要求要有很大的张紧力,这样对背部磨损非常大,纯橡胶无法达到要求,如将带的背部做成油布,则可大大提高其背部的耐磨性。

人字齿同步带类似于人字齿轮,最大的优点是降低噪声,传动能力和使用寿命也大幅提高。这种胶带是固特异上世纪 90年代发明的,对同步带的发展历史具有里程碑意义。该胶带与相同的齿形直齿同步带相比,噪声可降低 10~26 dB,使用寿命提高 120%,传动能力也大幅提高(或减少带宽)等。已在汽车上试用,使用寿命已超过 21万 km。

目前汽车发动机正时系统普遍采用多阀门和变阀门技术,这使凸轮轴的脉冲负荷成倍增加,造成发动机振动幅度加大,影响整车的 NVH性能,也对同步带和其它部件造成损害。为了最大限度降低振动,Lintens公司发明了非圆齿轮传动技术。即,凸轮段的带轮不是传统纯圆形的,而是椭圆或其它非圆的,这样在运行过程中,可以抵消大部分的振幅,可减少 40%胶带与其部件的作用力,提高其使用寿命和节约燃料消耗。

模块式传动系统是将正时皮带传动系统(包括传动件的带、轮和张紧机构)与发动机前端辅助传动系统(除传动件外还包括驱动发电机、空调、水泵等)集成在一起,用户只需装配即可,以满足现在汽车集约化生产,把复杂的生产过程简单化。

3 胶管

胶管也是汽车的主要配件之一。汽车胶管与多种介质接触,技术要求和条件苛刻,近年来在材料和工艺方面的发展较快。

3.1 燃油胶管

燃油胶管一般由外层、中间层和内层胶复合而成,图 1是国外两种燃油胶管的结构。外层胶主要给予胶管结构强度,而阻断层则主要起阻隔燃油渗透的作用。粘合层和外层可以使用多种弹性体,包括氯磺化聚乙烯、丁腈橡胶、丁腈橡胶/PVC或氯醚橡胶。阻断层部分通常是要求最高的材料,所以,它也是燃油胶管的关键材料。目前汽车燃油主要为高辛烷值无铅汽油,国内已开始推广乙醇汽油,国外除大量使用乙醇燃油外,还使用甲醇燃油。低丙烯腈含量的 NBR已不能满足内层胶的要求。目前,国内外内层胶的主流材料为 FKM。FKM具有优良的耐化学药品性能和耐氧化和酸性燃油性能,且燃油渗透率极低。

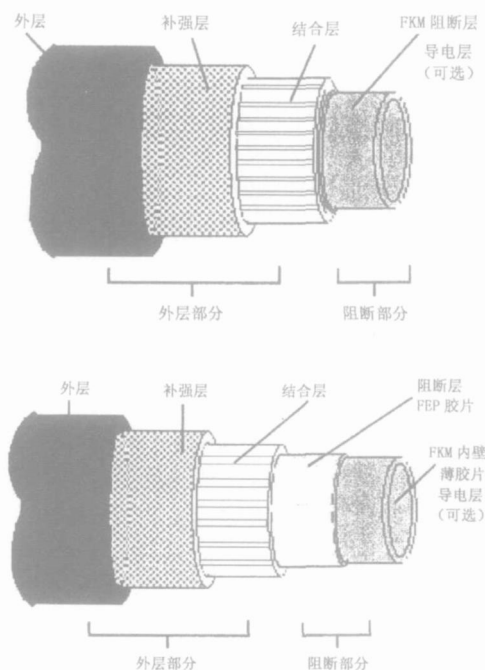


图 1 两种多层结构燃油胶管的结构

由于 FKM价格昂贵,为了降低成本,国外一般采用小于 0.4mm厚的薄胶片。其生产工艺是先挤出壁厚大于要求厚度的软管,从口型中挤出后再拉伸到所需的厚度。初始的挤出物一定要有良好的表面光泽及足够的强度,从而可拉伸到规定的壁厚而不破裂,而且,在整个拉伸过程中还要

保持高质量的表面。实际上,先挤出侧壁较厚的胶管,再拉伸至需要的薄壁胶管,要比直接挤出薄壁胶管更容易,更快,且同心度高,同时还可避免高的挤出压力。

3.2 空调胶管

汽车空调器原来所用的致冷剂为二氟二氯甲烷 R12 取代 R12的致冷剂是 R134a,其在大气中存在的时间短,不含氯,对大气臭氧层无破坏作用,且致冷效果优于 R12。空调胶管为多层复合结构,要求内层胶气液介质的渗透率小。CIR、IR、NBR和 EHM都是耐 R134a的较为理想的材料,常用作空调胶管防渗透层的主体材料。外层胶主要使用耐热和耐臭氧的 EPDM、CR、CR/EHM、EVM、CIR、BIIR、HNBR和 AEM。

3.3 散热器胶管

散热器胶管属异型胶管,耐热等级分为 100℃、125℃、150℃和 175℃。100℃等级的胶管的主体材料为 SBR、NBR和 CR;125℃等级的主体材料为 EPDM(硫黄硫化体系);150℃等级的主体材料为 EPDM(过氧化物硫化体系);175℃等级的主体材料为 MVQ和 AEM。国外散热器胶管的增强层纤维材料主要为芳纶,我国主要为聚酯和芳纶。短纤维散热器胶管(主体材料为 EPDM和 MVQ的短纤维直接混入胶料中,胶管可自动挤出成型。

3.4 制动胶管

国外制动胶管的结构一般为内层胶、增强层、中间层和外层胶。EPDM是制动胶管内层胶主体材料的最佳选择。为兼具压缩变形小和老化后拉伸强度保持率大的特点,EHM内层胶应采用过氧化物硫化,同时少用或不用软化剂,也可用液体 EPDM替代石蜡油作软化剂。采用石蜡油作软化剂的 EHM胶料在 DOT4 合成制动液中浸泡后,石蜡油被抽出,胶料的体积变化为负值;不用软化剂或用液体 PEEDM作软化剂的 EPDM胶料在 DOT4 合成制动液中浸泡后的体积变化为正值。

4 结束语

随汽车数量的不断增多,对橡胶配件的需求量越来越大,同时,随着汽车免维护、长寿命、低排放要求的不断提高,将会对橡胶配件提出愈来愈

高的要求,机遇与挑战并存。我国在新材料应用方面明显滞后于发达国家,应加强新材料的应用研究工作。我国的汽车橡胶制品只有不断提高产品质量和档次,才能在竞争激烈的汽车配件市场占有一席之地。

参考文献:略

世界汽车生产呈现新格局

据来自世界汽车工业国际协会 2006年汽车产量统计数据显示,由于日本汽车产量的持续增长和美国汽车产量的不断下降,日本自 1994年后经过 13年的不懈努力,终于超过美国,以年产 1148万辆再次荣膺世界最大汽车生产国的殊荣,美国则退居次席。中国因 25.9%的强劲增长,一举跃升世界汽车三甲行列,产量达到 719万辆。韩国以 394万辆稳坐第五,把排名第六的法国远远地甩在了后面。

人们注意到了,发达国家在汽车生产方面表现迥异。日本和德国靠出口的刺激维持了国内产量的适度增长,仅德国 2006年出口汽车就达到了 390万辆之多。而其他一些发达国家,由于市场的变化和迫于高工资、高成本的压力,国内汽车生产的竞争力减弱,已开始向海外转移工厂。法国就是一个典型的例子,其汽车制造商向东欧搬迁工厂,导致去年法国汽车产量下降了 10.7%。

日本汽车工业的振兴不只体现在国内,其海外生产量也十分可观。据报道,如果将日系国内外产量加在一起,日本汽车制造商在 2006年共生产了 2245万辆,这一数字占当年世界汽车总产量 6921万辆的 1/3(见表 1)。

表 1 世界汽车主要生产国产量			万辆
国家	2006 年	2005 年	增减 /%
日本	1148	1080	+6.3
美国	1126	1195	-5.7
中国	719	571	+25.9
德国	582	576	+1
韩国	394	377	+4.3
法国	317	355	-10.7

熊伟华