

国内外汽车用密封制品的种类及发展前景 (三)

谢忠麟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

(续上期)

3 O形圈

汽车用 O形圈主要使用 NBR 耐高温、耐燃油的部位则需要使用 FKM 例如燃料喷射装置 O形环, 因需要耐压性和对氧化汽油的耐久性而使用 FKM。随着汽车发动机罩下的温度不断提高, 氟橡胶 O形圈的使用面越来越大。由表 9 可见, FKM 是汽车燃料喷射装置的最佳密封材料。

表 9 燃料喷射装置用材料性能比较

| 材料 | 耐汽油性* (体积变化率 %) | 耐氧化汽油性* (外观变化) | 耐热性 (150℃×72 h) |
|-----|--------------------|-------------------|--------------------|
| FKM | +4 | 无变化 | 无变化 |
| NBR | +50 | 硬化 | 硬化 |
| ECO | +46 | 溶解 | 硬化 |

注: * 23℃×7 d

氟橡胶 O形圈的性能关键点: 耐热性要高, 压缩永久变形要低, 流动性要好。我国在上世纪 70 年代以后在 FAM 的压缩永久变形和流动性方面作了大量工作。经过许多单位的共同努力, 从众多的化学助剂中筛选出双酚 AF/BPP 低压缩永久变形硫化体系, 其硫化胶的压缩永久变形达到美国 Viton E-60C 的水平。此技术已获得广泛

应用, 采用 AF/BPP 硫化的 FKM O形圈, 已能满足是当前汽车的技术要求。此外, 还发现了羟基化合物和羧基化合物可以改善含双酚 AF/BPP 的 FKM 的焦烧性能。

为了克服 FKM 流动性差的特点, 70 年代采取高分子量和低分子量 FKM 并用 (20 万 /10 万) 没有根本性的改变, 以后又开发了低分子量 FKM (6 万), 门尼粘度也降低了, 流动性得到改善, 但也导致密封性和耐热性的恶化。80 年代开发出宽分子量分布 FKM (例如国产 2603 即 26D)。90 年代通过减少聚合物中终端的离子量, 使流动性进一步改善, 又具有优良的耐热性和压缩永久变形。

最新的进展是 2003 年日本大金公司开发出优越的压缩永久变形和流动性兼备的新型 FAM-DAIEL G-7000 系列, 其中 G-7801 的 200℃×70 h 压缩永久变形只有 9%, 在同类 FAM 中, 具有世界最高的耐热性。表 10 是 G-7801 与该现有压缩变形最佳的氟橡胶 G-716 (日本大金)、Viton E-60C (美国杜邦)、Fluorel FC-2174 (美国 3M 公司) 以及普通 FAM G-501 (日本大金) 的对比。

表 10 几种 FAM 的压缩永久变形

| 硫化体系 | 双酚 AF/BPP | | | | 3号硫化剂 | % |
|-----------|--------------|-------------|--------------|-----------------|-------|------|
| | DAI-ELG-7801 | DAI-ELG-716 | Viton E-60C | Fluorel FC-2174 | | |
| 200℃×72 h | 9 | 13 | * 16(70 h) | | | |
| × 168 h | 13 | 20 | | | | |
| × 336 h | 18 | 27 | | | | * 45 |
| × 504 h | 22 | 34 | | * 13(70 h) | | |
| × 1008 h | 34 | 47 | * 48(1000 h) | | | |
| × 2016 h | 50 | 64 | | | | |
| × 3000 h | 59 | 73 | | | | |
| 230℃×72 h | 19 | 30 | | | | |
| × 168 h | 34 | 46 | | | | |
| × 336 h | 47 | 64 | | | | |
| × 504 h | 60 | 76 | | | | |
| × 1008 h | 86 | 96 | | | | |

注: * 引用自大金公司的技术资料。

DAIELG-7000系列之所以有如此优异的压缩永久变形、耐热性和流动性是由于在聚合时减少了支化反应,采取的措施主要有:(1)提高聚合反应压力(与原来相比提高3倍以上);(2)提高聚合单位的密度;(3)抑制低分子物质的生成,因为低分子物不硫化、压缩永久变形差、而且污染模具。

现在的汽车为了提高燃油燃烧效率,在燃油中添加胺(丁二酰胺等)作粘度调节剂,这样做会缓解对金属的腐蚀,但增加了对FKM的侵蚀。为此,美国3M公司专门开发了耐胺碱FKM-Dyneon BRE适用于现代汽车动力系统密封件。

对照我国QC/T666-2000“汽车用空调(HFC-134a)密封件”的指标表明,只有用HNBR制造的O形圈才能满足要求,例如使用德国朗盛公司的HNBR——牌号为Therban A3406或A3907用过氧化物交联助剂硫化。

O形圈生产技术的进步是普遍使用无边模具,逐步采用注射硫化,模具加工精度不断提高,但是冷冻修边技术由于成本等原因难以推广。

4 阀杆油封

阀杆油封是一种唇型橡胶金属复合往复密封件,其唇部结构形状类似于有弹簧的旋转轴唇形密封(油封),但是属于往复密封,用于密封各种发动机的气门导杆,防止过量润滑油通过气门杆间隙漏入气缸。此种产品国外上世纪70年代初已有开发,是用FKM制造的。80年代我国开始研制该产品,由于当时汽车发动机阀杆油封规定的最高使用温度是150℃,所以采用丙烯酸酯橡胶(ACM)制造,使用寿命可达2000h。十几年来,国内一直生产ACM阀杆油封。

近几年,由于汽车发动机气门阀杆所处环境温度不断升高($\geq 200^\circ\text{C}$),因此ACM已不能满足要求,又回到用FKM的思路。因为阀杆油封尺寸比较小,唇部断面小,又要与金属牢固接触,所以使用3号硫化剂硫化的氟橡胶制造。虽然此类硫化胶(3号硫化剂)的压缩永久变形比双酚硫化胶(双酚AF/BPP)差,但其热撕裂及与金属粘合性能比双酚硫化胶好,更适用于阀杆油封用注压法生产,满足使用中对接合强度的要求。现在,FKM阀杆油封已在桑塔纳、康明斯、依维柯、夏利

和斯太尔等汽车发动机上使用,并供应汽配市场。

表11列出两种阀杆油封的胶料性能,由表11可见,FKM比ACM强度高、撕裂大、压缩永久变形低、耐热、耐热油性好。

表 11 FKM和 ACM 阀杆油封胶料性能对比

| 橡胶 | FKM | ACM |
|----------------------|----------|----------|
| 邵尔 A 型硬度 /度 | 78 | 76 |
| 拉伸强度 /MPa | 12.1 | 8.8 |
| 拉伸伸长率 /% | 210 | 140 |
| 压缩永久变形 (150℃×70h) /% | 34 | 45 |
| 热空气老化 | 250℃×70h | 150℃×70h |
| 硬度变化 /度 | +3 | +6 |
| 拉伸强度变化率 /% | +2 | +4.6 |
| 拉伸伸长率变化率 /% | -11 | +3.7 |
| 浸 1号标准油后 (150℃×70h) | | |
| 硬度变化 /度 | +1 | +3 |
| 拉伸强度变化率 /% | -2 | -3.4 |
| 拉伸伸长率变化率 /% | -5 | +1.5 |
| 体积变化率 /% | +1.1 | -0.3 |
| 浸 3号标准油后 (150℃×70h) | | |
| 硬度变化 /度 | -2 | -15 |
| 拉伸强度变化率 /% | -8 | -21.8 |
| 拉伸伸长率变化率 /% | +1 | +13.7 |
| 体积变化率 /% | +2.0 | +17 |

5 筒式减振器油封

筒式减振器油封也是一种往复式油封,它在减振器中相对于活塞杆处于不断循环的往复运动状态,通过它的密封作用,保证减振液的稳定,使减振器能长期有效地工作,以确保汽车平稳运行而具有良好的乘坐舒适性。

早期的筒式减振器是算盘珠状多唇丁腈纯橡胶制品,上世纪70年代初在国内就是一个老大难的产品,后来在配方方面作了一些改进,例如采取NBR40/NBR26并用和NBR26/CSM并用。

近年来,一些新型轿车采用新式筒式减振器油封,需要从国外进口。经过一系列努力,研制成功捷达车前减振器油封,胶料性能达到德国大众公司的技术规范,台架试验达到801万次不漏油,使这种轿车关键橡胶零件实现了国产化。

这种前减振器油封是浅色的,配方主要由丁腈橡胶、白炭黑、硅烷偶联剂(Si69)、耐寒增塑剂(DOS)和有效硫化体系(DTDM/TT/DM)组成。白炭黑+硅烷偶联剂(有耐磨功能的助剂)可以提高强度、耐热性、动态疲劳性和粘合性。有效硫化体系比普通硫磺硫化体系有更好的耐热老化性

和较低的压缩永久变形。

结构的创新是筒式减震器油封质量水平大大提高的保证,采用类似于带弹簧骨架油封的板式结构,主唇部改单刃口为双唇口,在两刃口之间增加唇部润滑脂的保有量,使滑动摩擦力由单刃口的 8.3N 下降到 7.05N 并降低摩擦温升。腰部采取类似耐压骨架油封的设计,增加油封的抗压能力。设置副唇以防止尘埃带入减振器和损伤油封主唇。设计外径静密封,加强密封能力。

6 制动皮碗、制动皮膜

根据汽车制动液的不同,制动皮碗(刹车皮碗)适用的橡胶品种也不同。以往的汽车大多使用醇型制动液(精制蓖麻油、乙醇或丁醇),此类制动液在低负荷汽车上使用,但其沸点低、低温流动性差,易产生气阻,我国从 1945 年以来就用天然橡胶制造。后来又有石油基型制动液(矿物油+助剂),它具有沸点较高、粘度适当、低温流动性好、压力传递迅速、对金属不腐蚀等优点,由丁腈橡胶制造。近年来,非石油基合成制动液广泛使用,例如 DOT3 和 DOT4 它们的沸点高,需要用耐高温、耐合成制动液的乙丙橡胶制造。

在为上海大众公司桑塔纳汽车配套国产化工作中, DOT3 制动液的制动皮碗,是以三元乙丙橡胶为主并用少量二元丙橡胶,采用过氧化物(双 2-5)丙烯酸酯交联助剂为硫化体系,以防老剂 RD/MB 作防护体系,高耐磨炉黑为补强剂,少量石蜡油(国产 300)为软化剂,研制出符合德国大众公司标准 GL-VW52210 的胶料配方,具有耐 DOT3 和高温性能。产品经台架试验考核,常温工作耐久性超过 30 万次,交变温度工作耐久性超过 25 万次,完全满足德国大众公司 TL-VW901 标准的要求。研制的胶料与国外配方胶料的部分性能对比见表 12。

经过对一系列国外耐合成制动液的乙丙橡胶制动皮碗的胶料配方考察,得出以下一些规律:基本上用三元乙丙橡胶,个别也有采用二元/三元乙丙橡胶并用;交联体系是过氧化物/TMP[三羟甲基丙烷三(2-甲基丙烯酸酯)];补强剂是炭黑,也有并用少量白炭黑者;防老剂用 RD/RD/MB 并用或防老剂 445(Naugard 445)——对二异丙胺二苯胺(美国 Uniroyal 公司生产),对提高 EPDM 耐热

性很有效果;软化剂不加,有个别公司添加少量的聚异丁烯或液体乙丙橡胶。

有的企业在生产中还对过氧化物硫化的 EPDM 制动皮碗模压硫化后进行烘箱二段硫化(例如 $150^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$),使产品热老化后的硬度变化小、压缩永久变形降低,而且还可以消除过氧化物硫化产生的臭味。

表 12 制动皮碗胶料的部分物性 %

| 项目 | 研制的胶料 (EPDM/EPM) | 国外某公司配方 的胶料(EPDM) | 大众公 司指标 |
|--------------------|---|---|---|
| 邵尔 A 型硬度 /度 | 74 | 70 | 70 ± 5 |
| 拉伸强度 /MPa | 16 | 14.1 | ≥ 9 |
| 拉断伸长率 /% | 270 | 171 | ≥ 150 |
| 在 DOT3 制动液中 老化后 | ($120^{\circ}\text{C} \times 70\text{h}$) | ($125^{\circ}\text{C} \times 70\text{h}$) | ($120^{\circ}\text{C} \times 70\text{h}$) |
| 硬度变化 /度 | 0 | -1 | $-4 \sim +1$ |
| 拉伸强度 /MPa | 16 | 16.7 | ≥ 7 |
| 拉断伸长率 /% | 200 | 178 | ≥ 150 |
| 体积变化率 /% | +2.6 | +4 | $-1 \sim +7$ |

制动皮碗唇口切割是保证过盈量精确,避免部分模面飞边从而提高皮碗工作质量和使用寿命的关键,我国自 60 年代便开始生产切割皮碗,最近在割模的设计上有新的改进,并实现了割刀自动转换,产品的合格率和劳动生产率均有所提高。

汽车制动气室橡胶隔膜(简称制动皮膜、刹车皮膜)用的橡胶材料是 NR 或 NR 为主的并用胶,采用 SEV 硫化体系可以提高胶料的耐热老化和产品的疲劳寿命,骨架材料最为关键,过去国产皮膜比国外产品寿命短,主要问题在骨架材料。虽然国内外都是使用尼龙平纹布,但国外尼龙网布密度低,且经浸胶,因而粘合强度远高于国产材料(使用白坯尼龙布)。最近国内以经纬同性的改性尼龙布生产的高强度制动皮膜,寿命突破 100 万次大关,是我国现行标准 HG2950-1999 规定寿命指标(25 万次)的 4 倍。据称,国外已用热塑性弹性体研制出高强度隔膜,其使用寿命达 100 万次以上。

制动皮膜成型生产线早已投入使用,半成品精度高($\pm 1.5\%$)、劳动强度减轻,生产效率提高。

7 防尘罩

1985 年以前,国外的汽车防尘罩——等速万向节防尘罩(CVJ)和齿条拉杆防尘罩(RPS)等,均用 CR 制造。1985 年末,热塑性乙丙橡胶 San-

toPrene工业化生产以后,热塑性弹性体向 CR硫化橡胶防尘罩领域冲击,经过十几年的竞争,欧洲 95%的汽车防尘罩已使用热塑性弹性体。国内一直使用 CR硫化工艺已由平板模压发展到注射硫化,目前两种工艺并存。

由于防尘罩要求耐热、耐寒、耐油脂、耐动态疲劳、耐臭氧老化和较大的强度和伸长率,普通的氯丁橡胶(120、230、320)满足不了要求,耐寒型 CR(213、S40VWX等)的强度偏低,目前采用专用的耐寒耐热的 CR这些牌号 CR硫化速度快、流动性好、不易污染模具、适宜注射硫化,但需进口。

国内热塑性弹性体防尘罩的研发工作始于上世纪 90年代中期,开发的契机是由于汽车厂和万向节厂根据国外图纸提出的要求。由于热塑性弹性体对材料牌号的选用、工艺设备与硫化橡胶制品的生产完全不同(无需炼胶,直接用粒料吹塑

成型,不要硫化)有严格的工艺参数要求,模具设计和加工难度大,所以在开发中遇到不少困难,几经周折和努力,终于开发成功,并形成工业化批量生产的规模。

热塑性弹性体的工艺和装备已从挤出→吹塑发展到注塑→吹塑,我国最近已从国外引进先进注吹成型设备,装备水平已达到国外 90年代水平,产品质量和生产效率大大提高。其中 CVJ等速万向节防尘罩是热塑性弹性体防尘罩的主打品种。

目前,我国已能生产热塑性乙丙橡胶(santoPrene,美国 AES)和热塑性聚酯弹性体(Hytel,美国 DuPont)防尘罩,原料均依赖进口。目前新开发的国产热塑性乙丙橡胶吹塑出的防尘罩样品,正在进行试验考核,有待汽车企业认可。

参考文献:略

(完)

(上接第 4页)

表 10 2007年 1~8月国内丁基橡胶市场价格

万元·t⁻¹

| 月份 | 牌号 1751 | 牌号 1068 | 牌号 268 | 牌号 301 |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1月 | 2 20~2 25 | 4 30~4 50 | 3 25~3 30 | 3 55~3 58 |
| 2月 | 2 20~2 26 | 4 40~4 60 | 3 25~3 30 | 3 55~3 58 |
| 3月 | 2 30~2 35 | 4 10~4 20 | 3 25~3 30 | 3 55~3 58 |
| 4月 | 2 30~2 35 | 4 20~4 30 | 3 25~3 30 | 3 55~3 58 |
| 5月 | 2 48~2 50 | 4 50~4 60 | 3 25~3 30 | 3 55~3 58 |
| 6月 | 2 20~2 26 | 4 40~4 60 | 3 25~3 30 | 3 55~3 58 |
| 7月 | 3 00~3 10 | 4 40~4 60 | 3 25~3 30 | 3 55~3 58 |
| 8月 | 3 55~3 60 | 4 40~4 60 | 3 65~3 70 | 3 85~3 88 |

4 发展建议

1. 目前我国丁基橡胶的生产能力和产量均不能满足国内实际生产的需求,所需产品大量依赖进口,因此,今后应该扩大装置的生产规模,有条件的企业可以考虑新建一两套年产 5万 以上规模的生产装置,以满足国内市场迫切的需求,提高国内市场占有率。

2. 目前我国丁基橡胶只有一个产品牌号投放市场,远远不能满足实际生产的需求,因此在保证现有丁基橡胶生产装置正常稳定运行的前提下,应积极研制和开发丁基橡胶的新产品,如星型支化丁基橡胶、全饱和丁基橡胶、磺化丁基橡胶(SIR)、马来酸酐改性丁基橡胶、交联丁基橡胶、

长链支化轻度交联丁基橡胶、液体丁基橡胶、高阻尼丁基橡胶以及聚氧化乙烯接枝卤化丁基橡胶等,增加国产丁基橡胶的牌号品种,更好地满足市场需求。

3. 目前,我国丁基橡胶用途比较单一,今后除了加大丁基橡胶在轮胎内胎用胶的需求外,还应积极开发丁基橡胶的非内胎用胶市场。

4. 卤化丁基橡胶在丁基橡胶中占有重要的地位,随着我国子午线轮胎、无内胎轮胎以及医药瓶塞等应用领域应用技术的发展,对卤化丁基橡胶的需求量将越来越大。因此应尽快建成卤化丁基橡胶生产装置,以减少进口,满足国内橡胶工业无内胎轮胎等产品发展用胶的需要。

5. 加强生产企业与国内有关应用研究单位或轮胎等生产企业的联系和合作,研究开发适合国产丁基橡胶的内胎、水胎及胶囊的专用配方和加工技术。同时,建立一支专家型营销队伍,为实现丁基橡胶“市场—开发—生产—市场”的良性循环奠定基础。

6. 在满足国内需求的前提下,应积极扩大向国际市场的出口,尤其是要加大向韩国等东南亚地区国家的出口,为今后国产丁基橡胶参与国际竞争奠定基础。

7. 加快技术进步,尤其是废气、废水的处理技术,实现清洁生产。

(完)